

CONFORMATION ET CONFIGURATION
DE RADICAUX-ANIONS PAR
RESONANCE PARAMAGNETIQUE
ELECTRONIQUE

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Pierre LAMBELET

de

St. Sulpice (Neuchâtel)
et Yverdon (Vaud)

Thèse No 1717

1975

BASEL
aku-Fotodruck
1976

CONFORMATION ET CONFIGURATION
DE RADICAUX-ANIONS PAR
RESONANCE PARAMAGNETIQUE
ELECTRONIQUE

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Pierre LAMBELET

de

St. Sulpice (Neuchâtel)
et Yverdon (Vaud)

Thèse No 1717

BASEL
aku-Fotodruck
1976

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur ordinaire E. A. LUCKEN, directeur de thèse et d'une commission composée du professeur F. GERSON (Université de Bâle) et du professeur assistant R. GERDIL (Faculté des Sciences, Genève) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 18 septembre 1975

Le Doyen:

Jean Muller

Thèse No 1717



Je désire vivement remercier le professeur E.A.C. Lucken qui m'a fait bénéficier, au cours de ce travail, de sa vaste expérience.

Toute ma gratitude va également à Monsieur M. Geoffroy, chef de travaux, pour les discussions que j'ai eues avec lui lors de la rédaction de cette thèse.

Je remercie enfin le professeur F. Gerson, de l'Université de Bâle, d'avoir bien voulu faire partie du jury, ainsi que le professeur R. Gerdil, pour la lecture du manuscrit et les observations dont il m'a fait part.

A mes parents

A mademoiselle Grignard

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Page
I. INTRODUCTION	1
II. PARTIE THEORIQUE	3
II.1 Choix de la méthode	3
II.2 Les radicaux-anions en solution	4
II.2.1 Formation d'un composé ionique entre le radical-anion et le métal alcalin	5
II.2.2 Les radicaux-anions aromatiques	5
II.2.2.1 Radicaux-anions formés à partir d'hydrocarbures aromatiques	5
II.2.2.2 Radicaux-anions contenant un atome d'oxygène	6
II.2.2.3 Radicaux-anions contenant un groupe sulfone	7
II.2.2.4 Radicaux-anions contenant un groupe sulfoxyde	8
II.2.3 Etude du composé d'addition formé du radical-anion et du métal alcalin	8
II.2.3.1 Couplage entre le métal alcalin et l'électron célibataire	8
II.2.3.2 Constantes de couplage du métal alcalin	10
II.3 Résonance paramagnétique en milieu liquide	11
II.3.1 Spin de l'électron	11
II.3.2 Hamiltonien du système de spin (en milieu liquide)	13
II.3.3 Largeur de raie	14
II.3.3.1 Sans échange	14
II.3.3.2 Influence de l'échange d'électrons entre deux radicaux	15
II.3.3.3 Influence du transfert d'électron entre radical et molécule neutre	16

	Page
II.3.3.4	Influence de la température 17
II.3.4	Radicaux aromatiques 18
II.3.4.1	Origine du couplage hyperfin 18
II.3.4.2	Couplage hyperfin des protons aromatiques 21
II.3.4.3	Couplage hyperfin des carbones aromatiques 24
II.3.4.4	Couplage hyperfin des protons en β du système aromatique 26
II.3.4.5	Couplage avec le deutérium 29
II.4	Techniques de calcul fondées sur la théorie des orbitales moléculaires 30
II.4.1	Méthode empirique de Hückel 30
II.4.2	Méthode semi-empirique INDO 31
II.5	Résonance magnétique nucléaire en milieu liquide 32
II.5.1	Principes de base 32
II.5.2	Résonance magnétique nucléaire de solutions paramagnétiques 33
II.5.3	Les réactifs de déplacement chimique 34
III.	PARTIE EXPERIMENTALE 36
III.1	Conditions expérimentales 36
III.1.1	Purification du solvant 36
III.1.2	Préparation des radicaux-anions 36
III.1.3	Formation des radicaux-anions 39
III.1.4	Mesure du facteur de Landé ou facteur g 40
III.1.5	Appareils de mesure 40
III.1.5.1	Spectromètre de résonance paramagnétique électronique 40
III.1.5.2	Spectromètre de résonance magnétique nucléaire 41
III.1.6	Emploi de l'ordinateur 41

- III -

	Page
III.2	Substances 42
III.2.1	Xanthènes 42
III.2.2	Thioxanthènes-S,S-dioxydes 44
III.2.3	Thioxanthènes-S-oxydes 46
III.2.4	Dérivé du fluorène 48
III.3	Résultats expérimentaux 49
III.3.1	Série du xanthène 49
III.3.1.1	Radicaux-anions des dérivés du xanthène 49
III.3.1.2	Facteur g des radicaux-anions appartenant à la série du xanthène 63
III.3.1.3	Tableau des résultats de la série du xanthène 63
III.3.1.4	Produits de décomposition 66
III.3.2	Série du thioxanthène-S,S-dioxyde 75
III.3.2.1	Radicaux-anions des dérivés du thioxanthène-S,S-dioxyde. Résultats RPE 75
III.3.2.2	Facteur g des radicaux-anions appartenant à la série du thioxanthène-S,S-dioxyde 85
III.3.2.3	Tableau des résultats de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde 86
III.3.2.4	Produits de décomposition 86
III.3.2.5	9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde. Résultats RMN 97
III.3.3	Série du thioxanthène-S-oxyde 99
III.3.3.1	Radicaux-anions des dérivés du thioxanthène-S-oxyde 99
III.3.3.2	Facteur g des radicaux-anions appartenant à la série du thioxanthène-S-oxyde 110
III.3.3.3	Tableau des résultats de la série du thioxanthène-S-oxyde 110
III.3.3.4	Produits de décomposition 112

	Page
IV.	DISCUSSION 113
IV.1	Série du xanthène 113
IV.1.1	Remarques générales 113
IV.1.2	Xanthène radical-anion 113
IV.1.3	9-méthylxanthène radical-anion 126
IV.1.4	9-phénylxanthène radical-anion 129
IV.1.5	Produits de décomposition 131
IV.2	Série du thioxanthène-S,S-dioxyde 134
IV.2.1	Remarques générales 134
IV.2.2	Etude des corps de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde par RMN 135
IV.2.2.1	Introduction 135
IV.2.2.2	Rappel 135
IV.2.2.3	Structure du complexe formé du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde et du sel d'euprium 136
IV.2.3	Etude des radicaux-anions de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde par RPE 140
IV.2.3.1	Thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion 140
IV.2.3.2	9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion 144
IV.2.3.3	9,9-diméthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion 148
IV.2.3.4	9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion 149
IV.2.3.5	9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion 150
IV.2.4	Etude des produits de décomposition de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde par RPE 151
IV.3	Série du thioxanthène-S-oxyde 156
IV.3.1	Remarques générales 156
IV.3.2	9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde radicaux-anions (isomères <u>cis</u> et <u>trans</u>) 158

		Page
IV.3.3	9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde radical-anions (isomères A et B)	162
IV.3.4	9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde radical-anion	164
V.	CONCLUSION	166
	BIBLIOGRAPHIE	169

I. INTRODUCTION

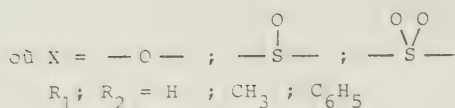
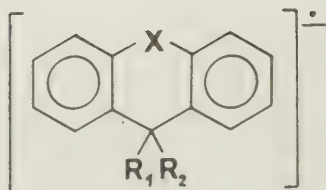
Les radicaux-anions sont bien connus en chimie organique où ils apparaissent comme des intermédiaires permettant d'élucider un mécanisme de réaction.

L'étude, par résonance paramagnétique électronique (RPE), des radicaux-anions permet:

1. De déterminer la distribution de l'électron célibataire dans le radical. Celle-ci peut ensuite être comparée à celle obtenue par un calcul théorique de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié.
2. De déterminer la conformation du radical /1/.
3. D'étudier les barrières de rotation dans un radical /2/.
4. D'étudier l'environnement chimique du radical.
5. D'étudier un mécanisme de réaction /3/.

Ces dernières années, quelques travaux sur les radicaux-anions aromatiques contenant un hétéroatome ont été publiés; ces travaux ont pour but de savoir si l'hétéroatome conjugué avec le système aromatique.

Afin de compléter les résultats obtenus dans ces travaux, et plus particulièrement, afin de savoir s'il est nécessaire que l'hétéroatome possède des orbitales d pour assurer la conjugaison de deux noyaux aromatiques, nous avons entrepris l'étude, par RPE, des radicaux-anions suivants:



De plus, dans ces radicaux, l'hétérocycle central n'est pas plan; il s'en suit qu'un substituant R fixé sur celui-ci, peut être placé dans deux positions différentes: axiale ou équatoriale. Nous nous sommes donc proposés de déterminer, en plus de la configuration électronique du radical, sa conformation, et de la comparer avec celle de la molécule neutre correspondante.

D'autre part, les radicaux-anions aromatiques sont susceptibles de se décomposer sous l'action du métal alcalin, et de former des radicaux-anions secondaires. Nous nous sommes fixés comme but supplémentaire, la détermination des produits formés lors de la réaction des radicaux-anions étudiés avec le potassium à différentes températures.

II. PARTIE THEORIQUE

II.1 Choix de la méthode

Un radical-anion est formé d'une molécule neutre à laquelle on ajoute un électron célibataire; ainsi tout radical-anion est paramagnétique.

Pour étudier de tels radicaux, il est commode d'utiliser une méthode fondée sur les propriétés paramagnétiques de ces derniers. La résonance paramagnétique électronique - RPE - dont le principe de base est la résonance de l'électron non apparié placé dans un champ magnétique, est donc une méthode de choix pour étudier les radicaux-anions.

A l'aide de la RPE, il est possible de déterminer:

- La configuration électronique du radical.
- La conformation spatiale de ce dernier.

Lors de la réaction de formation du radical, il est possible que la molécule se décompose, donnant lieu à un radical secondaire. La RPE a rendu possible l'identification de ce radical secondaire et a permis par conséquent, de postuler un mécanisme de décomposition et de réarrangement de la molécule.

La RPE possède en outre un avantage supplémentaire: son extrême sensibilité. En effet, les spectromètres actuels peuvent détecter 10^{11} spins pour une largeur de raie de 1 Gauss.

II.2. Les radicaux-anions en solution

La réaction entre un métal alcalin et un hydrocarbure aromatique dans un éther est connue depuis longtemps. En 1914, Schlenk et collaborateurs /4/ décrivent la réaction entre le sodium et l'anthracène dans l'éther éthylique. En 1930, Ziegler et Wollschitt /5/ ont suggéré que la réaction entre un métal alcalin et un hydrocarbure aromatique en présence d'éther, faisait intervenir un transfert électronique du métal à l'hydrocarbure. Cette hypothèse est vérifiée lorsque, en 1953, Weissmann et collaborateurs /6/ obtiennent plusieurs spectres RPE à partir de solutions d'hydrocarbures aromatiques dans le 1,2-diméthoxyéthane (DME), après réaction avec le sodium. Ils attribuent ces spectres à la présence de radicaux-anions formés selon la réaction: (cas du naphthalène)



Certains de ces spectres présentent une structure hyperfine importante. Celle-ci provient du couplage entre l'électron célibataire et les différents noyaux de la molécule. Dès lors, de très nombreux radicaux-anions ont été formés par réduction à l'aide d'un métal alcalin (Li, Na, K, Rb, Cs) dans un solvant aprotique: 1,2-diméthoxyéthane (DME); N,N-diméthylformamide (DMF); tétrahydrofuranne (THF), et 2-méthyltétrahydrofuranne (2MeTHF) /7/ /8/.

Dès 1960, Geske et Maki /9/ développent une autre méthode de formation des radicaux-anions: la réduction électrolytique de substances organiques dissoutes dans l'acétonitrile (MeCN) ou dans la N,N-diméthylformamide (DMF). Nombreux sont les radicaux-anions formés selon cette méthode /7/ /8/.

II.2.1 Formation d'un composé ionique entre le radical-anion et le métal alcalin

Le spectre RPE du radical-anion formé par réduction chimique de la benzophénone dans un éther /10/ permet d'observer un couplage hyperfin avec un noyau de spin $I = 3/2$. Ce couplage provient du métal alcalin (^{23}Na). Il s'explique par la présence, en solution, d'un composé ionique formé du radical-anion (chargé négativement) et du métal alcalin (chargé positivement).



Puisque le couplage du métal alcalin est visible en RPE, le temps de vie de ce composé est grand vis-à-vis de l'inverse de la largeur de raie, c'est-à-dire plus grand que 10^{-6} seconde. De nombreux travaux sur les radicaux-anions relatent la présence d'un tel composé.

II.2.2 Les radicaux-anions aromatiques

Dans ce paragraphe, nous nous intéresseront uniquement aux radicaux-anions se rattachant directement aux substances étudiées au cours de ce travail.

II.2.2.1 Radicaux-anions formés à partir d'hydrocarbures aromatiques

Ils furent les premières substances paramagnétiques étudiées par RPE. Leur grande stabilité, provenant de la délocalisation de l'électron célibataire sur l'ensemble du système aromatique, a fait de ces derniers un sujet de choix pour les études RPE, et a permis en outre de tester la valeur des méthodes de calcul semi-empirique.

11.2.2.2 Radicaux-anions contenant un atome d'oxygène

Les études portant sur les radicaux-anions formés à partir d'alkoxybenzènes /11/ ont montré l'absence de couplage entre le groupe alkyle fixé sur l'oxygène et l'électron célibataire; ce dernier est délocalisé uniquement sur la partie aromatique de la molécule. Dans le radical-anion du biphénylyléther /12/, au contraire, l'électron non apparié migre rapidement à travers le pont formé par l'atome d'oxygène.

Dans les radicaux-anions d'éthers cycliques, tels que xanthone /13/ et dibenzofuranne /14/ /15/, l'électron célibataire est délocalisé sur l'ensemble de la molécule.

La réaction de l'anisole avec le potassium dans un solvant aprotique à température ambiante, produit le radical-anion du biphényle /16/. Divers éthers aromatiques sont scindés par le potassium à température ambiante /17/ /18/. La première étape de la réaction est une scission hétérolytique de la liaison carbone-oxygène, la charge restant sur le groupe aryle. Ce dernier peut alors réagir de deux manières différentes: ou se recombinaison pour former le diaryle, ou extraire un proton du solvant pour former l'hydrocarbure. La vitesse de décomposition est fonction de la nature du solvant (DME > THF > THP > 2MeTHF) et du métal alcalin (Cs > Rb > K > Na > Li).

L'anisole substituée en ortho ou méta, soit par un groupe méthyle, soit par un groupe méthoxy, perd le groupe méthoxy lors de la réduction par un métal alcalin, même à basse température, et forme respectivement le toluène ou l'anisole radical-anion /19/ /20/.

II.2.2.3 Radicaux-anions contenant un groupe sulfone

L'étude des radicaux-anions aromatiques contenant un atome de soufre est d'un intérêt particulier, car elle permet de savoir si l'hétéroatome, par l'entremise de ses orbitales d, fait partie du système aromatique.

Pour aborder une telle étude, il est nécessaire de différencier deux cas suivant que le plan nodal du système aromatique est contenu dans le plan C-S-C (cas du dibenzothiophène-S,S-dioxyde radical-anion /21/ /22/ et du thioxanthone-S,S-dioxyde radical-anion /23/), ou perpendiculaire à ce dernier (cas du diphénylsulfone radical-anion /21/ /22/). Le radical-anion du thianthrène-S, S-tétroxyde /21/ /25/ /26/ représente une position intermédiaire entre ces deux cas limites.

Gerdil et Lucken /21/ ont montré, à l'aide de la théorie des groupes, qu'on peut trouver dans chaque cas une orbitale appartenant au groupe sulfone, ayant la même symétrie que le système aromatique, permettant ainsi une conjugaison des deux groupes phényles /21/. Les autres orbitales du groupe sulfone affectent peu la distribution de l'électron célibataire. Ce fait est confirmé lorsqu'on remarque que le spectre du diphénylsulfone radical-anion est très semblable à celui du biphenyle et que celui du dibenzothiophène-S,S-dioxyde ressemble à celui du biphénylène.

Les sulfones aromatiques se scindent, en présence de sodium dans l'ammoniaque liquide, au niveau de la liaison carbone-soufre et forment un acide sulfinique ou un mercaptan d'une part, et un hydrocarbure d'autre part /28/ /29/.

II.2.2.4 Radicaux-anions contenant un groupe sulfoxyde

Les travaux sur les radicaux-anions contenant un groupe sulfoxyde sont peu nombreux.

La comparaison des spectres du dibenzothiophène, dibenzothiophène-S-oxyde et dibenzothiophène-S,S-dioxyde /22/ montre que le groupe sulfoxyde participe plus à la conjugaison des noyaux aromatiques que le soufre seul, mais cependant moins que le groupe sulfone. D'autre part, dans le radical-anion du dibenzothiépène-sulfoxyde /30/ la conjugaison des groupes phényles est plus importante à travers le groupe vinyle qu'à travers le groupe sulfoxyde.

Les spectres des deux radicaux-anions formés à partir des isomères cis et trans du thianthrène-5,10-dioxyde sont totalement différents /31/. Ceci signifie d'une part que lors de la réduction par le potassium, la structure moléculaire est conservée et d'autre part que la délocalisation de l'électron sur les noyaux aromatiques dépend de la position du groupe sulfoxyde.

La largeur totale du spectre de l'isomère cis étant beaucoup plus faible que celle du spectre relatif à l'isomère trans, la délocalisation de l'électron célibataire sur les groupes sulfoxydes est beaucoup plus grande dans le cas de l'isomère cis.

II.2.3 Etude du composé d'addition formé du radical-anion et du métal alcalin

II.2.3.1 Couplage entre le métal alcalin et l'électron célibataire

Pour expliquer ce couplage, il est nécessaire de considérer qu'une partie du spin de l'électron célibataire

taire est transférée au niveau du métal alcalin. Plusieurs mécanismes ont été proposés:

- a) L'électron est transféré directement du radical-anion au métal alcalin. Ce passage est rendu possible lorsque l'orbitale moléculaire contenant l'électron célibataire et l'orbitale s du métal alcalin se recouvrent. Dans ce cas, la densité de spin au niveau du métal alcalin est positive /32/.
- b) Une étude portant sur le radical-anion du pyracène montre qu'à basse température, la densité de spin de l'électron célibataire au niveau du métal alcalin est négative /33/. Celle-ci peut être expliquée à l'aide d'un mécanisme dans lequel les électrons s du métal alcalin sont polarisés directement par l'électron célibataire.
- c) Dans le troisième mécanisme proposé /34/, la densité de spin au niveau du métal alcalin est créée par polarisation à travers les liaisons, étant admis que la liaison entre le cation et l'anion possède un caractère faiblement covalent. Ce mécanisme, identique à celui relatif aux protons dans les radicaux aromatiques, s'applique lorsque le métal alcalin se trouve dans le plan nodal de l'électron non apparié. Quand la température augmente, le cation oscille hors de ce plan et le mécanisme (a) entre en compétition. Il en résulte une densité de spin qui passe par zéro, puis lorsque la température augmente encore, une densité de spin positive au niveau du métal alcalin.

II.2.3.2 Constantes de couplage du métal alcalin

Cette constante est fonction de différents facteurs:

a) Nature du métal alcalin

La constante de couplage isotrope est liée à la densité de spin selon la relation:

$$a_M = \rho_M \cdot Q$$

Le facteur Q est une mesure de la constante de couplage lorsque l'électron célibataire est entièrement localisé dans une orbitale s du métal alcalin. Cette constante a été déterminée expérimentalement pour divers métaux alcalins /35/ :

$${}^7\text{Li} : 143,37 \quad {}^{23}\text{Na} : 316,11 \quad {}^{39}\text{K} : 82,38 \quad {}^{133}\text{Cs} : 819,84$$

D'autre part, lorsque le rayon du cation augmente, son affinité électronique diminue, ce qui provoque une baisse de la densité électronique à son niveau. Cependant, cet effet est plus faible que celui dû au facteur Q, et on remarque généralement une augmentation de la constante en passant du Li au Cs.

b) Influence de la température

Toutes les études montrent que la constante de couplage du métal alcalin augmente avec la température; en effet la solvation des ions diminue lorsque la température croît; à haute température, la distance séparant le radical-anion du métal alcalin est faible et le recouvrement entre l'orbitale s du métal alcalin et l'orbitale moléculaire contenant l'électron célibataire est important, ce qui donne lieu à une grande constante de couplage.

c) Influence du solvant

La plupart des composés ioniques ont été formés dans un éther (DME, THF, MeTHF, THP). Les plus petites constantes de couplage liées au métal alcalin sont observées lors de la préparation des radicaux dans le DME, car ce dernier forme facilement des chélates avec les cations, entraînant une meilleure solvation de ceux-ci. Lors de la préparation de radicaux-anions dans un solvant aprotique ayant une grande constante diélectrique (MeCN, DMF), aucune constante de couplage correspondant au métal alcalin n'a été observée.

d) Nature de l'anion

De nombreuses substances s'associent au cation pour former un composé ionique. Parmi celles qui nous intéressent, citons: les hydrocarbures /32/ /36/, les cétones /37/ /38/, les oxydes /12/ et les sulfoxydes /24/ /31/. Aucune étude sur les radicaux-anions comprenant un groupe sulfone seul n'a révélé la présence d'un composé ionique formé du radical-anion et du métal alcalin.

D'une manière générale, lorsque la taille de l'anion augmente et par conséquent la délocalisation de l'électron devient plus importante, la constante de couplage du métal alcalin diminue. De même, on remarque une diminution de la constante de couplage lorsque l'hétéroatome occupe une position stériquement encombrée, provoquant ainsi un éloignement du cation.

II.3 Résonance paramagnétique électronique en milieu liquide

II.3.1 Spin de l'électron

L'électron, de même que la plupart des particules élémentaires, possède un moment cinétique intrinsèque, le

spin ($\vec{S}$); celui-ci, comme tout moment cinétique, est quantifié selon les lois:

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

$$S_z = m_s \hbar$$

où $\hbar$ est la constante de Plank divisée par 2π .

Pour l'électron, la valeur de S est $1/2$; ainsi, m_s ne peut prendre que les valeurs $\pm 1/2$. Les fonctions d'onde correspondant à ces deux valeurs sont habituellement désignées par les symboles $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$. De plus, l'électron possède un moment magnétique $\vec{\mu}$, parallèle au vecteur moment cinétique:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$$

γ est appelé rapport gyromagnétique.

L'énergie d'un électron placé dans un champ magnétique $\vec{H}_0$ est donnée par:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0 = -m_s \hbar \cdot \gamma |H_0|$$

Cette énergie ne peut prendre que deux valeurs suivant que $m_s = +1/2$ ou $m_s = -1/2$. La différence entre ces deux niveaux d'énergie est égale à:

$$\Delta E = \hbar \gamma |H_0| = g_e \cdot \beta_e \cdot |H_0|$$

g_e est le facteur de Landé.

β_e est le magnéton de Bohr électronique.

En appliquant un champ magnétique oscillant, perpendiculaire à $\vec{H}_0$, il est possible d'induire des transitions entre ces deux niveaux d'énergie. Celles-ci ont

lieu lorsque:

$$h\nu = g_e \cdot \beta_e \cdot |H_0|$$

ν est la fréquence du champ oscillant.

Cette condition est appelée condition de résonance.

II.3.2 Hamiltonien du système de spin (en milieu liquide)

Cet Hamiltonien rend compte des interactions suivantes:

- a) Interaction entre le moment magnétique de spin électronique et le champ magnétique (effet Zeemann électronique).

$$H_1 = g_e \cdot \beta_e \cdot \underline{H} \cdot \underline{S}$$

- b) Interaction entre le moment magnétique de spin nucléaire et le champ magnétique (effet Zeemann nucléaire).

$$H_2 = -g_N \cdot \beta_N \cdot \underline{H} \cdot \underline{I}$$

- c) Interaction entre le moment magnétique de spin nucléaire et le moment magnétique de spin électronique.

$$H_3 = a \cdot \underline{S} \cdot \underline{I}$$

Cette interaction, appelée interaction de contact /39/, est responsable de la structure hyperfine d'un spectre RPE; a , constante de couplage isotrope, est donnée par: /39/

$$a = \frac{8\pi}{3\hbar} g_e \cdot \beta_e g_N \beta_N |\psi_0|^2$$

où $|\psi_0|^2$ est la probabilité de trouver l'électron au niveau du noyau.

Cette expression montre que la constante de couplage isotrope, a , n'est pas nulle si la probabilité de trouver l'électron célibataire au niveau du noyau est différente de zéro.

L'Hamiltonien total est donné par:

$$H_{\text{total}} = H_1 + H_2 + H_3 = g_e \beta_e \underline{H} \cdot \underline{S} - g_N \beta_N \underline{H} \cdot \underline{I} + a \cdot \underline{S} \cdot \underline{I}$$

II.3.3 Largeur de raie

II.3.3.1 Sans échange

Soit un ensemble de spins placés dans un champ magnétique dirigé selon l'axe des z .

Bloch /40/ a postulé que, en milieu liquide, le retour à l'équilibre des composantes de la magnétisation $\vec{M}$ suit une loi exponentielle:

$$\begin{aligned} M_x &= M_x^0 e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_y &= M_y^0 e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_z &= M_z^0 (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \end{aligned}$$

Une modification de la valeur de M_z est liée à un changement d'énergie du système de spin; en l'absence de toute perturbation extérieure, ce dernier correspond à un échange d'énergie entre le système de spin et le milieu. T_1 est appelé temps de relaxation spin-milieu.

Au contraire, un changement de valeur de M_x ou M_y n'affecte pas l'énergie totale du système de spin. Il rend compte d'un échange d'énergie à l'intérieur du système. T_2' est appelé temps de relaxation spin-spin.

La résolution des équations de Bloch montre que, en l'absence de saturation, la raie d'absorption est décrite par une Lorentzienne:

$$Y = Y_{\max} \cdot \frac{1}{1 + T_2'^2 (\omega - \omega_0)^2}$$

ω_0 : fréquence de résonance.

$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_1}$ représente la demi-largeur à mi-hauteur.

II.3.3.2 Influence de l'échange d'électrons entre deux radicaux

Au cours d'un échange d'électrons entre deux radicaux, l'environnement magnétique de l'électron célibataire est modifié, entraînant ainsi un élargissement de la raie. Ce dernier est fonction de la durée de vie moyenne τ d'un électron sur un radical donné. Le principe d'incertitude de Heisenberg $\Delta\nu \cdot \Delta t \geq \frac{1}{2\pi}$ nous montre que lorsque τ est compris entre 10^{-6} et 10^{-7} s, l'élargissement de la raie $\Delta\nu$ est de l'ordre de 300'000 Hz, soit 0,1 Gauss. Plus la concentration radicalaire est grande, plus l'échange d'électron entre deux radicaux est rapide et plus τ est faible:

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{[R]}$$

où $[R]$ est la concentration radicalaire.

Le phénomène d'échange peut être traité en introduisant dans la théorie de Bloch le terme $\frac{d\vec{M}}{dt}$. Soit un spectre formé de deux raies A et B dont la largeur à mi-hauteur est donnée, en absence d'échange, par $\frac{1}{T_2}$; ω_{OA} et ω_{OB} sont les fréquences de résonance des raies A et B.

Dans le cas d'un échange lent ($\frac{1}{\tau}$ petit vis à vis de $\omega_{OA} - \omega_{OB}$) le spectre est décrit par: /41/

$$Y = Y_{\max} \frac{1}{1 + (T_2)^2 (\omega_{OA} - \omega)^2} + Y_{\max} \frac{1}{1 + (T_2)^2 (\omega_{OB} - \omega)^2}$$

où $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau}$ demi-largeur à mi-hauteur.

L'expression ci-dessus montre que le spectre est composé de 2 raies élargies par le phénomène d'échange.

Dans le cas d'un échange rapide, le spectre est décrit par: /41/

$$Y = Y_{\max} \frac{1}{1 + (T_2)^2 \left(\frac{\omega_{OA} + \omega_{OB}}{2} - \omega \right)^2}$$

Le spectre est formé d'une seule raie située entre ω_{OA} et ω_{OB} .

II.3.3.3 Influence du transfert d'électron entre radical et molécule neutre

Le transfert électronique d'un radical sur une molécule neutre provoque aussi un élargissement de la raie. Les relations vues précédemment restent valables.

Dans la relation $\tau = \frac{1}{k'} \cdot \frac{1}{[R]}$, $[R]$ représente dans ce cas aussi la concentration de molécules paramagnétiques.

La valeur de la constante relative au transfert électronique (k') étant beaucoup plus petite que celle concernant l'échange électronique (k), la vitesse de transfert est beaucoup plus faible que celle de l'échange. A concentration égale de radicaux et de molécules neutres, l'échange électronique affecte beaucoup plus la largeur de la raie que le transfert.

II.3.3.4 Influence de la température

En solution, les radicaux peuvent tourner librement. Plus la température est élevée, plus la viscosité (η) de la solution est faible, plus le radical peut effectuer de rotations avant d'entrer en collision avec une molécule de solvant. Le moment magnétique créé par la rotation du radical couple avec le moment magnétique de spin électronique, ce qui entraîne un élargissement des raies $\Delta\Gamma$.

$$\Delta\Gamma = f \left(\frac{T}{\eta} \right)$$

D'autre part, lorsque la température diminue, la viscosité de la solution augmente, ce qui provoque un ralentissement du mouvement des radicaux. Si ce dernier est suffisamment lent, la moyenne dans le temps des interactions dipolaires n'est pas nulle; il s'en suit un élargissement des raies:

$$\Delta\Gamma = f \left(\frac{\eta}{T} \right)$$

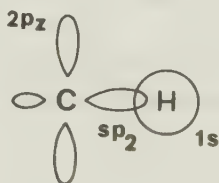
En considérant les deux phénomènes, on voit qu'il existe une température optimale pour laquelle la résolution du spectre est la meilleure.

II.3.4 Radicaux aromatiques

II.3.4.1 Origine du couplage hyperfin /42/ /43/

Dans un radical aromatique, l'électron célibataire appartient à une orbitale moléculaire π formée à partir des orbitales atomiques $2p_z$ des atomes de carbone. Le plan de la molécule coïncide avec le plan nodal de l'orbitale moléculaire π . Cela signifie que les noyaux de la molécule sont dans ce plan nodal; à première vue, la densité de spin au niveau des noyaux est nulle et on ne devrait pas observer de constante de couplage hyperfine relative à ces noyaux.

Considérons un fragment C-H appartenant à un radical du type π :



Les orbitales atomiques contenant deux électrons appariés n'intervenant pas dans la détermination de la configuration électronique du fragment C-H, il suffit de considérer les orbitales atomiques suivantes:

- | | |
|--------|--|
| $1s$ | orbitale de l'atome d'hydrogène |
| sp_2 | orbitale hybride de l'atome de carbone |
| $2p_z$ | orbitale de l'atome de carbone contenant l'électron non apparié. |

Admettons pour le moment que l'électron célibataire est localisé entièrement dans l'orbitale $2p_z$ du carbone, au lieu d'être délocalisé sur toute la molécule. Les spin-orbitales relatives au fragment C-H construites sur la base de la théorie de liaison de valence obéissent aux critères suivants:

- a) Chaque orbitale atomique contient un électron. Il faut donc que les parties spatiales des spin-orbitales soient de la forme:

$$\theta_{(1,2,3)} = 2p_z(1) \, sp_2(2) \, 1s(3)$$

- b) Chaque spin-orbitale doit être fonction propre de $\underline{S}_z$ avec la valeur propre $m_s = + 1/2$.
La fonction de spin des spin-orbitales doit avoir une des formes suivantes:

$$\begin{aligned} |\alpha(1) \, \alpha(2) \, \beta(3) > &= |\alpha\alpha\beta > \\ |\alpha(1) \, \beta(2) \, \alpha(3) > &= |\alpha\beta\alpha > \\ |\beta(1) \, \alpha(2) \, \alpha(3) > &= |\beta\alpha\alpha > \end{aligned}$$

Les 3 spin-orbitales sont donc:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= | A \, \theta(1,2,3) \, \alpha\alpha\beta > \\ \phi_2 &= | A \, \theta(1,2,3) \, \alpha\beta\alpha > \\ \phi_3 &= | A \, \theta(1,2,3) \, \beta\alpha\alpha > \end{aligned}$$

A est un opérateur-déterminant de Slater - qui rend chacune des ϕ_i antisymétrique et normée.

- c) Les spin-orbitales doivent être fonction propre de $\underline{S}^2$ avec la valeur 3/4 correspondant à l'état doublet. Les spin-orbitales satisfaisant au critère c) sont les suivantes:

$$\varphi_1^0 = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{1+S_0^2}} \left[\phi_1 - \phi_2 \right]$$

$$\varphi_2^0 = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{1+S_0^2}} \left[\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3 \right]$$

où S_0 est l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques 1_s et sp_2

$$S_0 = \langle 1s | sp_2 \rangle$$

φ_1^0 représente, à l'ordre 0, l'état fondamental du fragment C-H. φ_2^0 est un état excité.

Au premier ordre, l'état fondamental du fragment C-H est décrit par:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 + \lambda \varphi_2^0$$

λ est le coefficient de perturbation au premier ordre; $\lambda \ll 1$.

Soit H l'Hamiltonien du système des 3 électrons. H peut être mis sous la forme:

$$H = H_0 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

où H_0 est l'Hamiltonien rendant compte de l'énergie cinétique des électrons, de l'énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux et de l'énergie d'attraction électrostatique entre électrons et noyaux. Le deuxième terme de l'équation ci-dessus représente l'Hamiltonien de perturbation.

Le calcul des perturbations au premier ordre nous donne:

$$\lambda = -K \frac{\langle \varphi_2^0 | \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} | \varphi_1^0 \rangle}{E_2^0 - E_1^0}$$

En remplaçant φ_1^0 et φ_2^0 par leur valeur, il vient:

$$\lambda = -K \frac{\langle p_z(i) \text{ } sp_2(j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | p_z(j) \text{ } sp_2(i) \rangle}{E_2^0 - E_1^0} + K \frac{\langle p_z(i) \text{ } 1s(j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | p_z(j) \text{ } 1s(i) \rangle}{E_2^0 - E_1^0}$$

Dans l'expression de λ apparaissent des intégrales d'échange entre l'électron de l'orbitale atomique $2p_z$ d'une part et les électrons des orbitales atomiques sp_2 et $1s$ d'autre part. Les électrons du système σ sont donc polarisés par l'électron de l'orbitale π . C'est par ce mécanisme de polarisation qu'une partie du spin de l'électron célibataire est introduit dans le système σ . λ représente le coefficient de pénétration.

II.3.4.2 Couplage hyperfin des protons aromatiques /42/ /43/

L'orbitale moléculaire ψ_k dans laquelle est contenu l'électron célibataire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques $2p_z$ des atomes de carbone:

$$\psi_k = c_{k_1} \psi_1 + c_{k_2} \psi_2 + \dots c_{k_n} \psi_n$$

Dans l'approximation ZDO, la normalisation de ψ_k nous donne:

$$c_{k_1}^2 + c_{k_2}^2 + \dots c_{k_n}^2 = 1$$

Le carré du coefficient c_{kj} de l'orbitale atomique ψ_j représente la probabilité que l'électron célibataire, contenu dans l'orbitale ψ_k , soit situé au niveau de l'atome j. Cette probabilité est appelée densité électronique de l'électron non apparié au niveau de l'atome j.

$$\rho_j = c_{kj}^2$$

Dans ce cas, l'état fondamental du j^e fragment C-H est décrit, au premier ordre, par la fonction:

$$\psi_j = \varphi_1^0 + \lambda_j \rho_j \varphi_2^0$$

L'interaction de contact entre l'électron non apparié et un noyau de spin I est décrite par l'Hamiltonien /39/:

$$H = \xi \sum_{k=1}^3 \delta(r_{k,N}) S(k) \cdot I$$

$$\text{où } \xi = \frac{8\pi}{3\hbar} g_e \beta_e g_N \beta_N$$

$\delta(r_{k,N})$ est la fonction de Dirac relative à la distance entre le noyau N et l'électron k.

En présence d'un champ magnétique directeur, seules les composantes dans la direction z des spins électroniques et nucléaires sont à considérer, au premier ordre:

$$H = \xi \sum_{k=1}^3 \delta(r_{k,N}) S_z(k) \cdot I_z$$

L'énergie d'interaction de contact relative à la fonction $\psi_j (S_z = +1/2)$ est égale à:

$$E_j(+1/2) = \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle$$

L'interaction entre l'électron célibataire et le proton est due uniquement au mélange des fonctions φ_1^0 et φ_2^0 . Dans l'expression précédente, seuls les deux termes non diagonaux contribuent à $E_j (+1/2)$

$$E_j (+\frac{1}{2}) = \rho_j \lambda_j \langle \varphi_1^0 | H | \varphi_2^0 \rangle + \rho_j \lambda_j \langle \varphi_2^0 | H | \varphi_1^0 \rangle$$

$$E_j (+\frac{1}{2}) = 2\rho_j \lambda_j \langle \varphi_1^0 | H | \varphi_2^0 \rangle$$

$$E_j (+\frac{1}{2}) = - \frac{\rho_j \lambda_j}{\sqrt{3}} \frac{8\pi g_e \beta_e g_N \beta_N}{3\hbar} |\psi_0|^2 I_z \frac{1}{\sqrt{1-S_0^4}}$$

L'énergie d'interaction relative à la fonction $\psi_j (S_z = -\frac{1}{2})$ est donnée par:

$$E_j (-\frac{1}{2}) = - E_j (+\frac{1}{2}).$$

Pour le proton $I_z = \pm \frac{1}{2}$.

Lors d'une transition RPE $\Delta I_z = 0$.

Ainsi, l'interaction de l'électron célibataire avec le proton j donne lieu à un couplage a_j déterminé par:

$$a_j = \frac{2\rho_j \lambda_j}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{1-S_0^4}} \frac{8 g_e \beta_e g_N \beta_N}{3\hbar} |\psi_0|^2$$

$$a_j = \frac{2\rho_j \lambda_j}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{1-S_0^4}} \frac{8 g_e \beta_e g_N \beta_N}{3\hbar} \cdot 507$$

$$a_j = \rho_j Q_j$$

Si, de plus, on fait l'hypothèse selon laquelle tous les facteurs λ_j sont identiques quelque soit j, c'est-à-dire quelque soit le fragment C-H considéré, il vient:

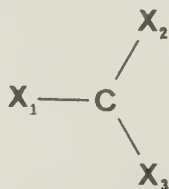
$$a_j = \rho_j \cdot \text{constante} = \rho_j \cdot Q_{C-H}^H$$

En fait, cette valeur de Q_{C-H}^H varie d'un radical à l'autre. Pour les radicaux ions, Q_{C-H}^H est compris entre -20 Gauss et -30 Gauss /44/. Ainsi, connaissant les différentes constantes de couplage d'un radical aromatique, il est possible de calculer la densité de l'électron célibataire au niveau des atomes de carbone.

II.3.4.3 Couplage hyperfin des carbones aromatiques /45/

L'isotope ^{13}C est présent dans la nature à raison de 1,1%. Il possède un spin $I = 1/2$. Si le spectre d'un radical est suffisamment intense, il est possible d'observer le couplage de l'électron célibataire avec cet isotope. La densité de spin au niveau des atomes de carbone est produite, comme dans le cas du proton, par interaction de l'électron célibataire avec ceux du système π (Polarisation de spin).

Considérons le fragment suivant:



L'atome de carbone est lié à trois atomes X_1 , X_2 , X_3 ayant chacun une densité électronique π égale à ρ_j ($j = 1, 2, 3$). La densité électronique sur l'atome de carbone est égale à ρ_C .

Selon la théorie des perturbations, la densité de spin au niveau de l'atome de carbone, calculée au premier ordre, est égale à la somme des densités de spin produites

par polarisation des trois liaisons C-X_j et de la densité de spin produite par polarisation de l'orbitale 1s du carbone.

La polarisation de la liaison C-X_j contribue à la constante de couplage de la manière suivante:

$$Q_{CX_j}^C \cdot \rho_C + Q_{X_jC}^C \cdot \rho_j$$

où $Q_{CX_j}^C$ est un facteur caractérisant la polarisation de la liaison C-X_j par l'atome de carbone.

$Q_{X_jC}^C$ est un facteur caractérisant la polarisation de la liaison C-X_j par l'atome X_j.

La polarisation de l'orbitale 1s du carbone est indépendante des atomes voisins.

Ainsi, la constante de couplage hyperfine est donnée par:

$$a_C = (s^C + \sum_{i=1}^3 Q_{CX_i}^C) \rho_C + \sum_{i=1}^3 Q_{X_iC}^C \rho_i$$

s^C est un facteur caractérisant la polarisation de l'orbitale 1s du carbone.

Les différents facteurs, calculés à partir de l'interaction de l'électron célibataire avec les électrons σ des liaisons C-X_j et avec les électrons de l'orbitale 1s du carbone, sont les suivants /45/:

$$s^C = - 12,7 \text{ Gauss}$$

$$Q_{CX_j}^C = + 14,4 \text{ Gauss}$$

$$Q_{X_jC}^C = - 13,9 \text{ Gauss}$$

Lorsqu'un des X_j est un atome d'oxygène, $\text{C}^{\text{C}}\text{-O}$, la constante de couplage a_{C} est, par analogie avec la relation précédente /46/ :

$$a_{\text{C}} = (s^{\text{C}} + \sum_{i=1}^2 Q_{\text{CX}_j}^{\text{C}}) \cdot \rho_{\text{C}} + \sum_{i=1}^2 Q_{\text{X}_j\text{C}}^{\text{C}} \cdot \rho_j + Q_{\text{CO}}^{\text{C}} \cdot \rho_{\text{C}} + Q_{\text{OC}}^{\text{C}} \cdot \rho_{\text{O}}$$

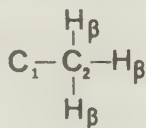
où ρ_{O} est la densité électronique sur l'atome d'oxygène. Les facteurs Q_{CO}^{C} et Q_{OC}^{C} ont été déterminés de manière semi-empirique /47/ :

$$Q_{\text{CO}}^{\text{C}} = 36 \text{ Gauss} \quad Q_{\text{OC}}^{\text{C}} = - 24,3 \text{ Gauss.}$$

II.3.4.4 Couplage hyperfin des protons en β du système aromatique

a) Protons liés au système aromatique par l'intermédiaire d'un seul carbone /48/

Considérons le fragment:



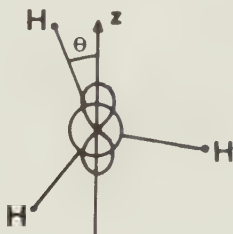
dans lequel le carbone C_1 appartient à un radical aromatique. La densité de spin au niveau des protons β est créée par un mécanisme d'hyperconjugaison. L'orbitale $2p_z$ du carbone C_1 contenant l'électron non apparié est antisymétrique par rapport à la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$; il est possible de former, à partir des trois orbitales ϕ_i des protons β , une orbitale moléculaire ψ , antisymétrique par rapport à la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$:

$$\psi = c_1 \phi_1 - c_2 (\phi_2 + \phi_3)$$

ψ est une orbitale du type pseudo- π .

Ainsi, l'électron célibataire, appartenant au système π , peut interagir directement avec les protons en β , et la densité de spin au niveau des protons β est positive /49/.

Cette interaction est maximum lorsque la liaison C_2-H_β est parallèle à l'orbitale $2p_z$ du carbone C_1 , minimum lorsque cette liaison est perpendiculaire à $2p_z$.



La constante de couplage des protons H_β est donnée par /48/:

$$a_{H_\beta} = (A \cos^2 \theta + B) \rho_1$$

où ρ_1 est la densité de spin sur le carbone 1.

A et B sont des constantes.

Lorsque la rotation du groupe méthyle est libre,

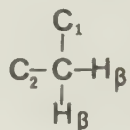
on a:

$$a_{H_\beta} = \left[A \langle \cos^2 \theta \rangle + B \right] \cdot \rho_1 = \left[\frac{A}{2} + B \right] \cdot \rho_1 = Q_{C-CH_3}^H \cdot \rho_1$$

Bien que cette valeur de $Q_{C-CH_3}^H$ varie d'un radical à l'autre, elle reste toujours voisine de celle de Q_{C-H}^H relative à ce même radical /50/. Ainsi, lorsqu'on substitue un proton aromatique par un groupe méthyle, la constante de couplage liée aux protons méthyliques est environ égale à celle du proton aromatique.

b) Protons liés au système aromatique par l'intermédiaire de deux carbones /51/

Considérons le fragment:



où les carbones C_1 et C_2 appartiennent au système π .

Nous avons vu sous lettre a) qu'il est possible de former une orbitale moléculaire en combinant l'orbitale des protons méthyléniques ayant une symétrie pseudo- π avec l'orbitale contenant l'électron célibataire. Dans le cas où le groupe méthylène est lié au système aromatique par l'intermédiaire de deux carbones, la théorie des perturbations montre que le coefficient de l'orbitale moléculaire au niveau du groupe méthylène est proportionnel à la somme des coefficients c_1 et c_2 relatifs aux carbones faisant partie du système aromatique. Puisque la densité de spin sur le groupe méthylène, ρ_{CH_2} , est proportionnelle au carré du coefficient de l'orbitale moléculaire à ce niveau, il vient:

$$\rho_{\text{CH}_2} = (c_1 + c_2)^2$$

et par conséquent:

$$a_{\text{CH}_2} = (A \cos^2 \theta + B) (c_1 + c_2)^2$$

Cette relation, postulée la première fois par Whiffen /51/ a été appliquée avec succès à l'étude de plusieurs radicaux-anions /52/.

II.3.4.5 Couplage avec le deutérium

L'atome de deutérium (${}^2_1\text{H}$) possède un spin $I = 1$. Son abondance naturelle ($1,5 \cdot 10^{-2}\%$) est cependant trop faible pour qu'il apparaisse sur un spectre RPE.

Pour attribuer les valeurs des constantes de couplage aux différents groupes de protons d'une molécule, il est commode de substituer sélectivement des protons par des atomes de deutérium. Le rapport des constantes de couplage du deutérium et du proton, magnétiquement équivalents, est égal au rapport des facteurs de Landé:

$$\frac{a_D}{a_H} = \frac{g_N(D)}{g_N(H)} = 0,1533$$

De plus, le deutérium possède un moment quadrupolaire Q qui interagit avec le gradient de champ électrique créé par les électrons entourant le noyau. Ce phénomène est décrit par l'Hamiltonien:

$$H_Q = \underline{I} \underline{Q} \underline{I}$$

$\underline{Q}$: Opérateur qui dépend du moment quadrupolaire et du gradient de champ électrique.

Le système des spins nucléaires est susceptible de transmettre son énergie au milieu par l'intermédiaire de cette interaction. En raison du couplage spin électro-rique - spin nucléaire, cette relaxation quadrupolaire entraîne un élargissement des raies du spectre RPE. Lorsque la constante de couplage relative au deutérium est faible, on ne peut l'observer sur le spectre RPE, à cause

de la grande largeur de raie.

II.4 Techniques de calcul fondées sur la théorie des orbitales moléculaires

Ces méthodes rendent possible le calcul de la densité électronique au niveau de chaque atome de la molécule. Appliquées aux radicaux aromatiques, elles permettent, à l'aide des relations de McConnell /42/ et de Karplus et Fraenkel /45/, de calculer les constantes de couplage relatives aux atomes d'hydrogène et de carbone. Ainsi, on peut confronter les résultats pratiques et théoriques, ce qui permet de tester les méthodes de calcul. D'autre part, lorsqu'il existe une ambiguïté quant à l'attribution des différentes constantes de couplage, le calcul théorique de la configuration électronique de la molécule permet de la lever.

Dans ce paragraphe, nous ne mentionnerons que les méthodes de calcul ayant trait à ce travail.

II.4.1 Méthode empirique de Hückel /53/

C'est la plus simple et la plus ancienne des méthodes de calcul; elle ne fait intervenir que les électrons π des radicaux aromatiques. De plus, elle fait appel aux approximations suivantes:

- Toutes les intégrales de recouvrement, ainsi que les intégrales de résonance correspondant aux atomes non liés, sont négligées.
- On attribue la même valeur α à toutes les intégrales coulombiennes et la même valeur β aux intégrales de résonance correspondant aux liaisons chimiques.

Cette méthode peut aussi être appliquée aux molécules hétéroatomiques en introduisant dans les calculs une intégrale coulombienne spécifique à l'hétéroatome, ainsi

qu'une intégrale de résonance propre aux liaisons chimiques faisant intervenir l'hétéroatome /54/.

McLachlan /55/ étendit la théorie de Hückel à l'étude des radicaux. Pour tenir compte de la présence de l'électron célibataire, les orbitales moléculaires sont modifiées de la façon suivante:

$$\rho_r = \sum_{r \neq s} (c_{kr}^2 - \lambda c_{ks}^2 \pi_{rs})$$

où ρ_r est la densité de spin sur le noyau r

c_{kr} est le coefficient du centre r dans l'orbitale moléculaire contenant l'électron célibataire, déterminé selon la théorie de Hückel.

π_{rs} est la polarisabilité mutuelle des atomes r et s

λ est une constante déterminée théoriquement.

II.4.2 Méthode semi-empirique INDO /56/

(Intermediate Neglect of Differential Overlap)

Roothaan /57/ a simplifié les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. La méthode INDO consiste en une simplification des équations de Roothaan /57/ :

- Ne sont traités explicitement que les électrons de valence; les autres forment avec le noyau un coeur non polarisable; ils interviennent seulement pour la détermination du potentiel effectif auquel sont soumis les électrons de valence.
- Seules les intégrales de recouvrement différentiel à un centre sont retenues, celles à deux ou plusieurs centres étant négligées.
- Seules les intégrales de répulsion électronique à

deux centres sont retenues. De plus, la valeur de ces dernières est indépendante des orbitales dans lesquelles se trouvent les électrons, mais sont fonction uniquement des atomes auxquels appartiennent ces orbitales.

- Les interactions entre les orbitales ϕ_A centrées en A et le coeur A et les interactions entre les ϕ_A et les autres coeurs sont traitées séparément.

Afin de compenser les termes qui sont négligés, quelques facteurs empiriques sont introduits dans les calculs.

La méthode INDO a été appliquée au calcul de nombreux radicaux (anion, cation, neutre) aromatiques et aliphatiques. Les constantes de couplage ainsi déterminées, relatives soit au proton, soit au carbone 13, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales /58/.

II.5 Résonance magnétique nucléaire en milieu liquide

II.5.1 Principes de base

De la même manière que pour l'électron, il est possible d'étudier la résonance des protons (spin $I = 1/2$) placés dans un champ magnétique.

En milieu liquide, l'Hamiltonien du système est donné par:

$$H = - g_N \beta_N H (1 - \sigma) \cdot I_1 + J I_1 \cdot I_2$$

β_N : magnéton de Bohr nucléaire.

σ : constante d'écran de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} pour le proton. σ est différent pour chaque groupe de protons magnétiquement non équivalents.

J : constante de couplage isotrope, rendant compte de l'interaction scalaire entre les protons 1 et 2.

En posant $H_{\text{eff}} = H(1-\sigma)$, on obtient:

$$H = -g_N \beta_N H_{\text{eff}} I_1 + J I_1 \cdot I_2$$

II.5.2 Résonance magnétique nucléaire de solutions paramagnétiques

L'Hamiltonien relatif à un noyau faisant partie d'une substance paramagnétique en solution est donné, au premier ordre, par:

$$H = -g_N \beta_N H_{\text{eff}} I_{z_1} + a S_z \cdot I_{z_1} + J I_{z_1} \cdot I_{z_2}$$

a: constante de couplage isotrope spin électronique - spin nucléaire.

$$H = -g_N \beta_N I_{z_1} \left(H_{\text{eff}} - \frac{a \cdot S_z}{g_N \beta_N} \right) + J I_{z_1} \cdot I_{z_2}$$

La quantité $H_{\text{loc}} = -\frac{a S_z}{g_N \beta_N}$ représente le champ local créé au niveau du noyau par l'électron non apparié.

La largeur de raie d'un spectre RMN d'une solution paramagnétique n'est pas affectée par la présence de l'électron célibataire, si le temps de relaxation électronique T_e est petit vis-à-vis de l'inverse de la constante de couplage hyperfine, a.

$$T_e \ll \frac{1}{a}$$

Dans ce cas, le champ local au niveau du noyau est donné par:

$$H_{\text{loc}} = -\frac{a \langle S_z \rangle}{g_N \beta_N}$$

où $\langle S_z \rangle$ est la valeur moyenne de la composante selon l'axe

z du spin électronique; celle-ci n'est pas nulle à cause de la différence de population des états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$. Ce champ local H_{loc} provoque un déplacement des raies du spectre RMN.

II.5.3 Les réactifs de déplacement chimique

Lorsqu'une molécule diamagnétique est complexée à l'aide d'un métal de transition, les raies du spectre RMN sont déplacées /59/. De plus, la largeur de celles-ci n'est pratiquement pas affectée, car le temps de relaxation électronique T_e pour les métaux de transition, à température ambiante, est extrêmement court /60/.

La grandeur du déplacement dépend de plusieurs facteurs:

- a) du groupe fonctionnel représentant le centre de coordination;
- b) du métal de transition et de son ligand;
- c) du rapport des concentrations du métal de transition et du substrat; le déplacement chimique varie linéairement, en fonction de ce rapport /61/;
- d) de la distance séparant le proton et le métal de transition. Le déplacement chimique diminue avec le cube de cette distance /59/.

Cette relation, linéaire en $1/R^3$, fait penser que l'interaction entre l'électron célibataire et le proton est du type "pseudo-contact" (c'est-à-dire à travers l'espace) et non pas du type contact (c'est-à-dire par l'intermédiaire des liaisons).

En solution, le déplacement chimique créé par "pseudo-contact" est décrit par la relation /62/:

$$a_{pc} = k \frac{\langle 3\cos^2\theta_i - 1 \rangle}{R_i^3}$$

θ_1 : angle entre l'axe du champ cristallin du complexe et le vecteur liant le proton i au métal de transition.

En présence du métal de transition, le spectre RMN d'une substance ne présente qu'une seule série de raies, même lorsque le rapport métal de transition/substrat est voisin de 1. Ceci montre que la réaction de complexation



a lieu dans les limites de l'échange rapide.

La fréquence pour un proton est la moyenne pondérée du déplacement chimique de ce proton dans la molécule libre et dans la molécule complexée.

Les réactifs de déplacement chimique sont employés à deux fins:

- a) simplification d'un spectre RMN;
- b) détermination de la structure d'une molécule.

En effet, le déplacement chimique d'un proton, induit par un métal de transition, permet de déterminer la position de ce proton par rapport au métal de transition, donc par rapport au centre de coordination.

III. PARTIE EXPERIMENTALE

III.1 Conditions expérimentales

III.1.1 Purification du solvant

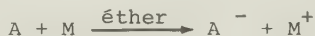
Nous avons employé dans ce travail le solvant suivant:

1,2-diméthoxyéthane (DME) (produit Fluka).

Avant chaque utilisation, il est distillé sur LiAlH_4 à travers une colonne Vigreux /63/. L'oxygène est éliminé par le passage, à contre-courant, d'un flux d'azote.

III.1.2 Préparation des radicaux-anions

La réaction de formation des radicaux est la suivante:



A : substance étudiée

M : métal alcalin.

Le potassium fut dans tous les cas l'agent réducteur.

Plus la concentration de substance A est faible, meilleure est la résolution du spectre RPE. En effet, à concentration élevée, le passage de l'électron célibataire d'une molécule à l'autre est favorisé, ce qui entraîne une augmentation de la largeur de raie.

Dans certains cas, - série des sulfones - la concentration de la substance est limitée par la solubilité restreinte de cette dernière dans le solvant. Pour les sulfoxydes et les oxydes, au contraire, la solubilité étant plus grande, la résolution du spectre est fonction de la quantité de substance. Dans ce cas, pour obtenir un

spectre bien résolu, il est nécessaire de travailler avec des concentrations variant entre 0,5 et 1 mg de substance dans 1 ml de solvant ($\sim 10^{-3}$ M).

L'appareil utilisé pour la préparation des échantillons est illustré sur la figure III-1.

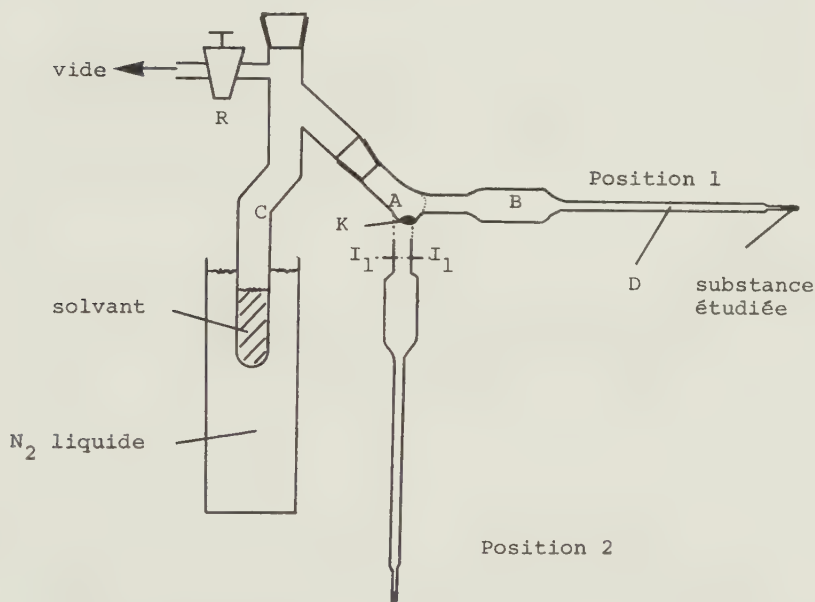


Fig. III-1

Le solvant est tout d'abord solidifié dans la chambre C en refroidissant à l'aide d'azote liquide. Lorsque la substance se sublime facilement ou lorsqu'elle est liquide à température ambiante, l'extrémité de la chambre D est aussi refroidie à l'azote liquide. L'appareil est ensuite mis sous vide au moyen d'une pompe rotative à deux étages pouvant atteindre une pression résiduelle de 10^{-3} Torr. L'éprouvette en position 1,

le potassium placé dans la cavité A est purifié par distillation. Il est recueilli dans la chambre B sur les parois de laquelle il forme un miroir. L'éprouvette en position 2 et le robinet R fermé, l'azote liquide refroidissant la chambre C est retiré et 1 ml de solvant est distillé dans la chambre D refroidie à l'azote liquide. L'éprouvette est ensuite scellée sous vide au niveau de la ligne $I_1 - I_1$.

Lorsque la substance étudiée est très sensible à l'oxydation, on a utilisé un appareil quelque peu modifié: une chambre supplémentaire G a été ajoutée sur le côté de l'éprouvette.

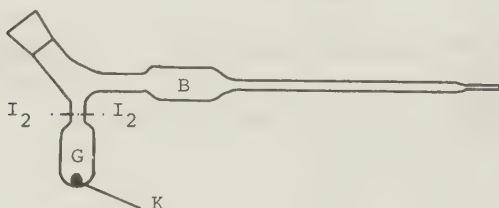


Fig. III-2

L'éprouvette en position horizontale, le potassium, placé dans la chambre G est distillé sous vide dans la chambre B. Le surplus de potassium, avec éventuellement des traces d'oxyde, sont éliminés en scellant au niveau de la ligne $I_2 - I_2$. L'éprouvette est ensuite placée verticalement et on procède de la même manière que précédemment.

III.1.3 Formation des radicaux-anions

Pour éviter une décomposition du radical, il est nécessaire que la réduction par le potassium se fasse à basse température. La limite inférieure de température est déterminée par la nature du solvant. En milieu DME, grâce au phénomène de surfusion, il est possible de travailler jusqu'à une température comprise entre -80 et -90°C .

En vue de former les radicaux, un bain d'acétone est refroidi à l'aide de neige carbonique ou d'azote liquide, jusqu'à la température de réaction. L'éprouvette est ensuite plongée dans ce bain.

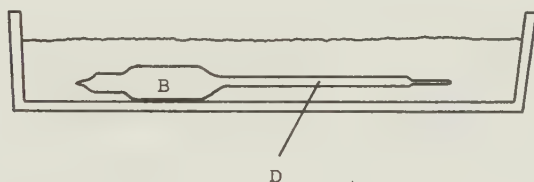


Fig. III-3

Lorsque la température d'équilibre est atteinte, la solution est transvasée de la chambre D dans la chambre B où elle entre en contact avec le miroir de potassium. La solution est maintenue en contact avec le potassium pendant 1 à 15 minutes, selon la substance étudiée. Puis, l'éprouvette est transférée dans le spectromètre RPE, et le spectre du radical est enregistré immédiatement.

III.1.4 Mesure du facteur de Landé ou facteur g

On introduit dans la cavité, en même temps que l'échantillon, une substance de référence, le diphényl-picrylhydrazyle (DPPH) dont le facteur g est connu :
 $g = 2,0036$.

Le facteur g de l'échantillon se calcule à l'aide de la formule:

$$g = g_0 \pm \Delta g$$

$$\Delta g = \frac{\Delta H}{H} \cdot g_0$$

où g_0 est le facteur g de la substance prise comme référence

H est le champ magnétique au niveau du centre du radical

ΔH est donné au premier ordre par l'écart entre le centre du radical et le pic de la substance de référence. Si ce dernier est situé à droite du centre du radical, c'est-à-dire à champ plus fort, Δg est positif; il est négatif dans le cas contraire.

III.1.5 Appareils de mesure

III.1.5.1 Spectromètre de résonance paramagnétique électronique

L'appareil sur lequel tous les spectres RPE ont été obtenus est un spectromètre JEOL Me lx. Le klystron travaille à une fréquence fixe d'environ 9 GHz. Le champ magnétique varie linéairement autour d'une valeur moyenne de 3200 Gauss. Il est modulé par un champ oscillant de fréquence 100 kHz /64/. Ainsi, les signaux obtenus correspondent à la première dérivée de la courbe d'absorption. Le calibrage du champ magnétique se réalise à

l'aide d'un "NMR marker". Le spectromètre est équipé d'un accessoire permettant de régler la température de la cavité entre 0° et -140°C avec une précision de plus ou moins 1°C .

III.1.5.2 Spectromètre de résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été obtenus à l'aide d'un appareil Varian type XL 100. Le champ magnétique constant est fixé à la valeur de 23'000 Gauss. La fréquence du champ électrique varie linéairement autour de la valeur moyenne de 100 MHz. Le contrôle automatique de la fréquence s'opère au moyen de la raie de résonance du deutérium dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques des noyaux étudiés sont mesurés par rapport à celui des protons dans le tétraméthylsilane.

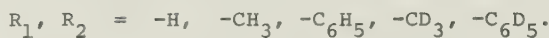
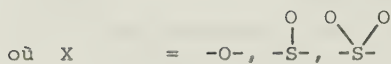
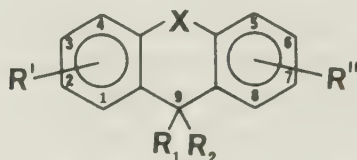
III.1.6 Emploi de l'ordinateur

Pour simuler les spectres RPE, nous avons utilisé un ordinateur Digital Equipment Corporation et un traceur X-Y, à disposition dans le laboratoire. Cependant, pour les spectres complexes, le nombre de points calculés par l'ordinateur n'était pas suffisant pour reproduire le spectre expérimental avec précision. Nous avons alors employé un ordinateur CDC 3800 et un traceur Benson. Le programme de simulation pour cet ordinateur est celui paru dans "Quantum Chemistry Program Exchange" (QCPE no 160) /65/.

Les calculs de densité de spin selon la méthode INDO ont été faits sur l'ordinateur CDC 3800 avec le programme "QCPE" no 141 /66/.

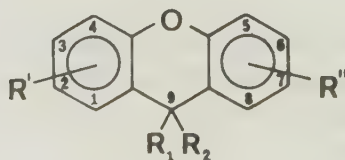
III.2 Substances

Les substances étudiées au cours de ce travail répondent toutes à la formule générale:



La pureté de tous les produits a été vérifiée par RMN, sur un appareil Perkin-Elmer R12 et par chromatographie sur silicagel HF₂₅₄ (produit Merck). La deutération des produits marqués a été vérifiée, dans chaque cas, par spectrométrie de masse.

III.2.1 Xanthènes



- a) xanthène: $R_1 = R_2 = H$

Le produit commercial (Fluka) a été recristallisé dans le méthanol. PF: 99 - 100°C.

- b) 9-méthylxanthène: $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$ /67/

Par réaction du iodure de méthylmagnésium sur la xanthone (produit Fluka), on obtient, après hydrolyse le 9-méthylxanthidrol /68/. Une solution de $HClO_4$ à 60% oxyde ce dernier en 9-méthylxanthylum-perchlorate /69/. Le traitement de ce perchlorate, à l'aide d'une suspension de $LiAlH_4$ dans l'éther, donne le 9-méthylxanthène. Ce dernier est liquide à température ambiante.

- c) 9-perdeutérométhylxanthène: $R_1 = CD_3$; $R_2 = H$

Par oxydation du xanthidrol (produit Siegfried) à l'aide de $HClO_4$ à 60%, on obtient le xanthylum perchlorate /70/. La réaction du iodure de deutérométhylmagnésium sur le xanthylum perchlorate produit le 9-perdeutérométhylxanthène.

- d) 9-phénylxanthène: $R_1 = C_6H_5$; $R_2 = H$ /71/

Il a été préparé de la même manière que le 9-méthylxanthène, en substituant le iodure de méthylmagnésium par le bromure de phénylmagnésium. Le produit est recristallisé dans l'éthanol. PF: 145 - 147°C.

- e) 9-perdeutérophénylxanthène: $R_1 = C_6D_5$; $R_2 = H$

La méthode de préparation est identique à la précédente, hormis que le bromure de phénylmagnésium est remplacé par le bromure de perdeutérophénylmagnésium.

- f) 9-méthyl-9-phénylxanthène: $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_6H_5$

Il a été obtenu par réaction du iodure de méthylmagnésium sur le 9-phénylxanthylum perchlorate /72/. Le produit est recristallisé dans l'éthanol et donne des plaquettes blanches en forme de losange.
PF: 104 - 105°C.

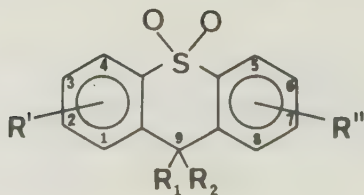
- g) 2,7-diméthyl-9-phénylxanthène: $R_1 = C_6H_5$; $R_2 = H$
 $R' = R'' = CH_3$ /73/

Le 2,7-diméthyl-9-phénylxanthidrol a été préparé, à partir du p,p'-ditolyléther /74/, selon la méthode de Reilly et Drumm /73/. Le 2,7-diméthyl-9-phénylxanthylumperchlorate est obtenu par traitement du xanthidrol correspondant, à l'aide de $HClO_4$ à 60%. La réduction du perchlorate par $LiAlH_4$ dans l'éther donne le 2,7-diméthyl-9-phénylxanthène. Le produit est recristallisé dans l'éthanol. PF: 195 - 197°C.

- h) 3,6-diméthylxanthène: $R_1 = R_2 = H$; $R' = R'' = CH_3$

Il a été synthétisé dans le laboratoire de Monsieur le Professeur G. Ourisson /75/ qui nous l'a gracieusement offert.

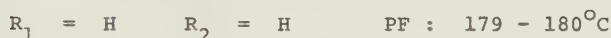
III.2.2 Thioxanthènes-S,S-dioxydes



Les différents dérivés du thioxanthène ont été obtenus par une série de synthèses analogues à celles des xanthènes substitués. Ainsi, la méthode de préparation d'un dérivé du thioxanthène est donnée par celle du xanthène correspondant, en substituant la xanthone par la thioxanthone /76/. Le sulfone est obtenu par oxydation du dérivé du thioxanthène, à l'aide de H_2O_2 , selon la méthode de Hilditch et Smiles /77/.

Nous donnons ci-après la liste des thioxanthènes-S,S-dioxyde que nous avons synthétisés:

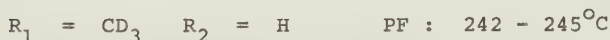
a) thioxanthène-S,S-dioxyde: /77/



b) 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde: /78/



c) 9-deutérométhylthioxanthène-S,S-dioxyde:



d) 9,9-diméthylthioxanthène-S,S-dioxyde: /78/



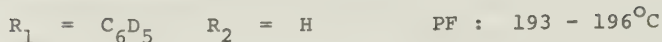
e) 9,9-didéutérométhylthioxanthène-S,S-dioxyde:



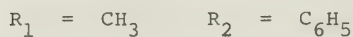
f) 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde: /79/



g) 9-deutérophénylthioxanthène-S,S-dioxyde:

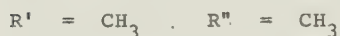
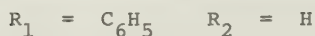


h) 9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde:



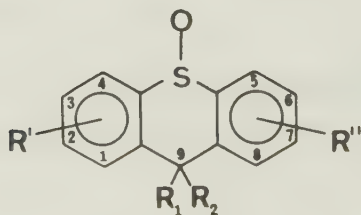
Prismes blancs PF : 279 - 280^oC

i) 2,7-diméthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde:



Aiguilles blanches PF : 237 - 239^oC

III.2.3 Thioxanthènes-S-oxydes



La formation des différents dérivés du thioxanthène-S-oxyde est obtenue, à partir des thioxanthènes

correspondants, par oxydation à l'aide de NaIO_4 en milieu alcoolique, à 25°C /80/. Lorsque R_1 est différent de R_2 , cette oxydation conduit à la formation de deux isomères conformationnels:

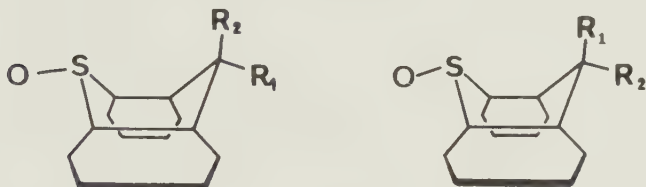


Fig. III-4

Nous nous limiterons à donner la liste des dérivés du thioxanthène-S-oxyde que nous avons synthétisés, ainsi que la méthode de séparation des isomères, s'il y a lieu.

- a) 9-méthylthioxanthène-S-oxyde: $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{H}$ /78/

Les deux isomères sont formés en quantité presque égale /78/. La séparation de ces derniers s'opère par chromatographie sur couche mince (c.c.m.) à l'aide d'un éluant formé de 95% CHCl_3 et 5% acétone. Les deux isomères sont recristallisés dans l'éthanol. Isomère cis PF: $208 - 209^\circ\text{C}$; isomère trans PF: $170 - 171^\circ\text{C}$

- b) 9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde: $\text{R}_1 = \text{CD}_3$;
 $\text{R}_2 = \text{H}$

Les deux isomères sont séparés de la même manière que sous lettre b).

Isomère cis PF: $209 - 211^\circ\text{C}$; isomère trans PF: $171-172^\circ\text{C}$

- c) 9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ /78/

PF: $121 - 122^\circ\text{C}$

- d) 9,9-didéutérométhylthioxanthène-S-oxyde: $R_1 = R_2 = CD_3$

PF: 121 - 123°C

- e) 9-perdéutérophénylthioxanthène-S-oxyde: $R_1 = C_6D_5$;
 $R_2 = H$

Les deux isomères A et B sont formés en proportion 2/3 1/3 respectivement. La séparation de ces derniers s'opère par c.c.m., à l'aide d'un éluant composé de 90% de benzène et 10% d'acétone. Les deux isomères sont recristallisés dans l'éther.

Isomère A: Prismes blancs PF: 146 - 148°C

Isomère B: Plaquettes blanches PF: 185 - 187°C

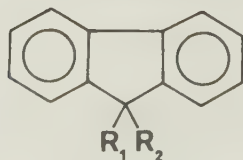
- f) 9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S-oxyde: $R_1 = C_6H_5$;
 $R_2 = CH_3$

Les deux isomères sont formés en quantité presque égale. La séparation de ceux-ci se fait par c.c.m., à l'aide de chloroforme comme éluant; les deux produits sont recristallisés dans l'éther.

Isomère A: Aiguilles blanches PF: 162 - 163°C

Isomère B: Poudre blanche PF: 200 - 203°C

III.2.4 Dérivé du fluorène

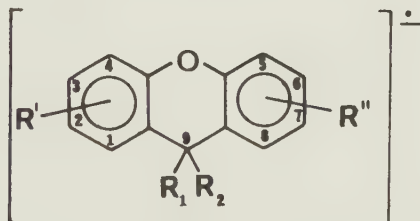


Afin d'identifier certains radicaux produits par la décomposition des molécules étudiées, il a été nécessaire de synthétiser le 9,9-diméthylfluorène ($R_1 = R_2 = CH_3$). Ce dernier a été préparé par méthylation successives du fluorène selon la méthode de Greenhow et McNeil /81/ /82/.

III.3 Résultats expérimentaux

III.3.1 Série du xanthène

III.3.1.1 Radicaux-anions des dérivés du xanthène



Tous les radicaux-anions de cette série ont été préparés, à partir du xanthène correspondant, par réduction à l'aide du potassium dans le DME, à une température comprise entre -70 et $-80^{\circ}C$. Dans ces conditions, la réduction des xanthènes est rapide; le temps de réaction avec le potassium varie de 30 secondes pour les radicaux très instables, jusqu'à 5 minutes pour les plus stables.

Les radicaux-anions des xanthènes ne sont pas très stables; à $-80^{\circ}C$ déjà, ils se décomposent assez rapidement. Fréquemment, lors d'un balayage du spectre en 10 minutes, l'intensité du radical a diminué de 50 à 80% (voir p.ex.

fig. III-9, page 59). A quelques rares exceptions près, ces radicaux ne peuvent être observés à -60°C . D'une manière générale, les radicaux ayant R_1 identique à R_2 , sont les plus stables.

Avec chaque spectre, nous indiquons la température de la cavité, le temps de balayage, le sens de balayage du champ, le calibrage de ce dernier et la couleur du radical.

A. Radical-anion du xanthène

Le xanthène étant peu soluble à froid dans le DME, la quantité de substance introduite dans l'éprouvette ($\sim 1,5$ mg) n'influence pas la résolution du spectre. A -80°C , dès que la solution entre en contact avec le miroir de potassium, elle se colore en bleu foncé, puis elle tourne au rouge sang. Après une minute de réaction, il est déjà possible d'observer le radical-anion; mais en laissant la réaction se poursuivre pendant 15 minutes, l'intensité de ce dernier est beaucoup plus grande.

Le spectre illustré à la figure III-5a est formé de trois groupes identiques dont les intensités sont dans le rapport 1:2:1. Chaque groupe est formé d'un triplet de triplets de triplets, chaque triplet provenant d'un couplage avec deux protons équivalents. Les différentes constantes de couplage ont les valeurs suivantes:

$$a_1 = 1,97 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_2 = 3,25 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_3 = 3,84 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_4 = 10,10 \text{ Gauss (2H)}$$

Le spectre reconstruit par ordinateur à partir de ces valeurs est donné sur la figure III-5b.

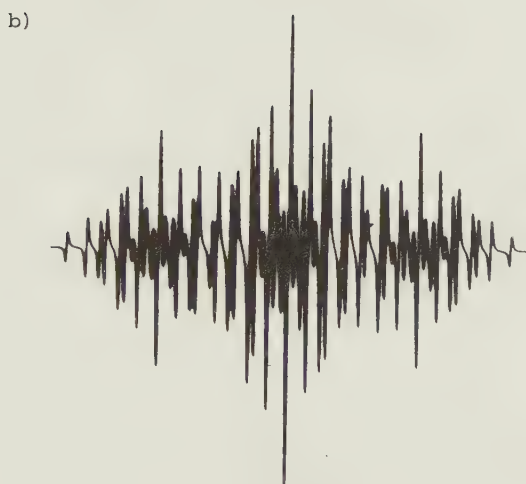
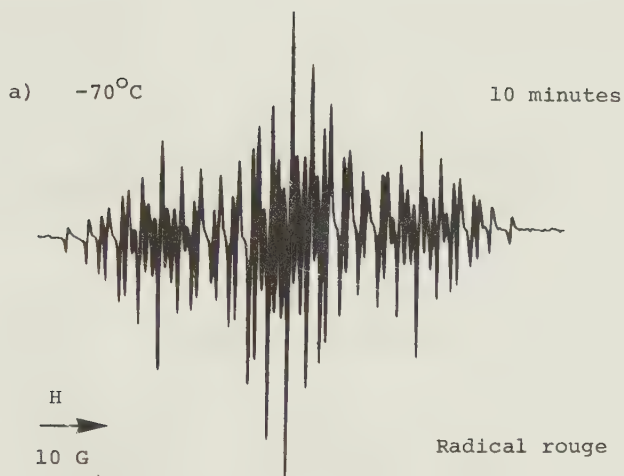


Fig. III-5 a) Spectre du xanthène radical-anion
b) Simulation

Le radical-anion du xanthène est relativement stable; en effet, il est possible d'enregistrer trois à quatre spectres (balayage 10 minutes) à -75°C , avant qu'il ne soit totalement détruit. De plus, avec le même échantillon, il est possible, en faisant à nouveau réagir la solution avec le potassium, d'obtenir une nouvelle série de spectres.

B. Radical-anion du 3,6-diméthylxanthène

Dans ce cas aussi, la faible solubilité du produit à froid limite la concentration radicalaire. Le radical est obtenu en faisant réagir 1,1 mg de substance dans environ 1 ml DME pendant 2 minutes à -80°C . Ce radical étant moins stable que le précédent, il n'est pas indiqué de poursuivre la réaction au-delà de 2 minutes.

Le spectre du 3,6-diméthylxanthène radical-anion généré dans ces conditions est illustré à la figure III-6a.

A -80°C , le radical se détruit déjà. L'analyse du spectre nous donne les valeurs des constantes de couplage suivantes:

$$\begin{aligned}a_1 &= 2,00 \text{ Gauss} \quad (6\text{H}) \\a_2 &= 3,05 \text{ Gauss} \quad (2\text{H}) \\a_3 &= 3,80 \text{ Gauss} \quad (2\text{H}) \\a_4 &= 10,10 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})\end{aligned}$$

Le spectre simulé à partir de ces valeurs est donné sur la figure III-6c.

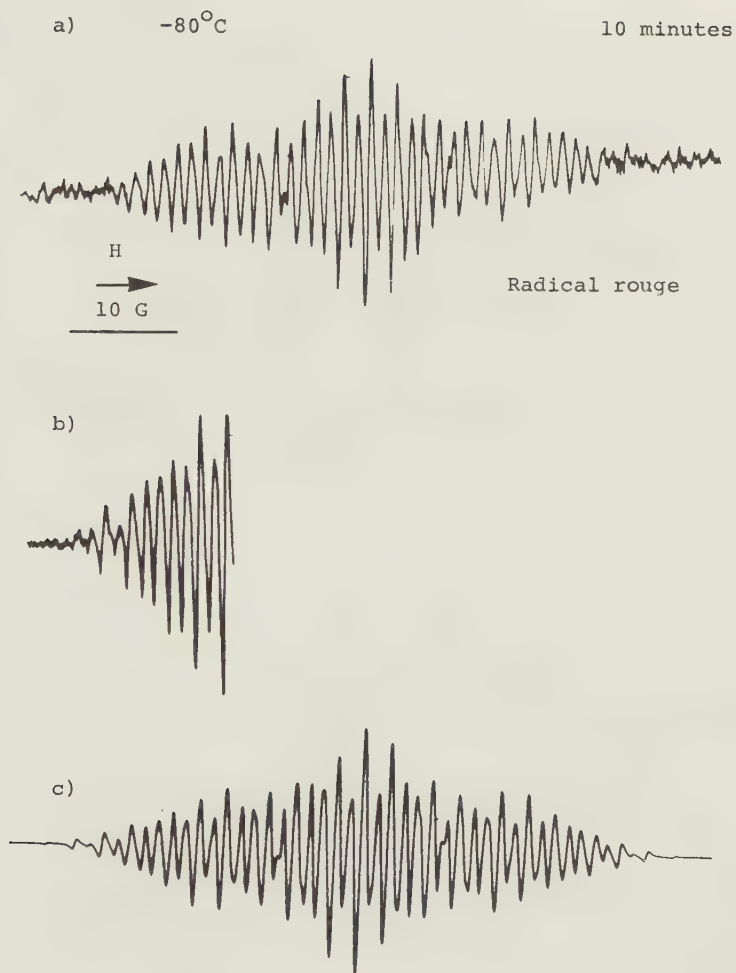


Fig. III-6 a) Spectre du 3,6-diméthylxanthène radical-anion.
b) Agrandissement de la première partie du spectre
c) Simulation

Puisque la constante de couplage a_1 est liée à six protons équivalents, elle correspond au couplage de l'électron célibataire avec les deux groupes méthyles fixés en position 3 et 6. Cette constante est très semblable à la valeur a_1 obtenue à partir du spectre précédent. Sachant que dans un radical aromatique, un proton fixé sur le noyau et un groupe méthyle fixé au même endroit donnent lieu à un couplage presque identique, nous pouvons dire que dans le xanthène radical-anion, la constante de couplage a_1 est liée aux protons en position 3 et 6.

En faisant réagir une deuxième fois la solution à basse température, il est possible d'obtenir à nouveau le spectre de la figure III-6a.

C. Radical-anion du 9-méthylxanthène

Le 9-méthylxanthène étant liquide à température ambiante /67/, nous l'avons congelé dans un bain d'acétone/ CO_2 avant de l'introduire dans l'éprouvette, ceci, afin d'éviter qu'il subsiste des traces de substance sur les parois de cette dernière.

Pour obtenir un spectre bien résolu, il est nécessaire que la concentration de 9-méthylxanthène ne dépasse pas 1 mg par ml de DME. Le radical étant très instable, il est contre-indiqué de laisser la solution en contact avec le potassium, à -75°C , pendant plus d'une minute.

Le spectre du 9-méthylxanthène radical-anion obtenu dans ces conditions est illustré à la figure III-7a.

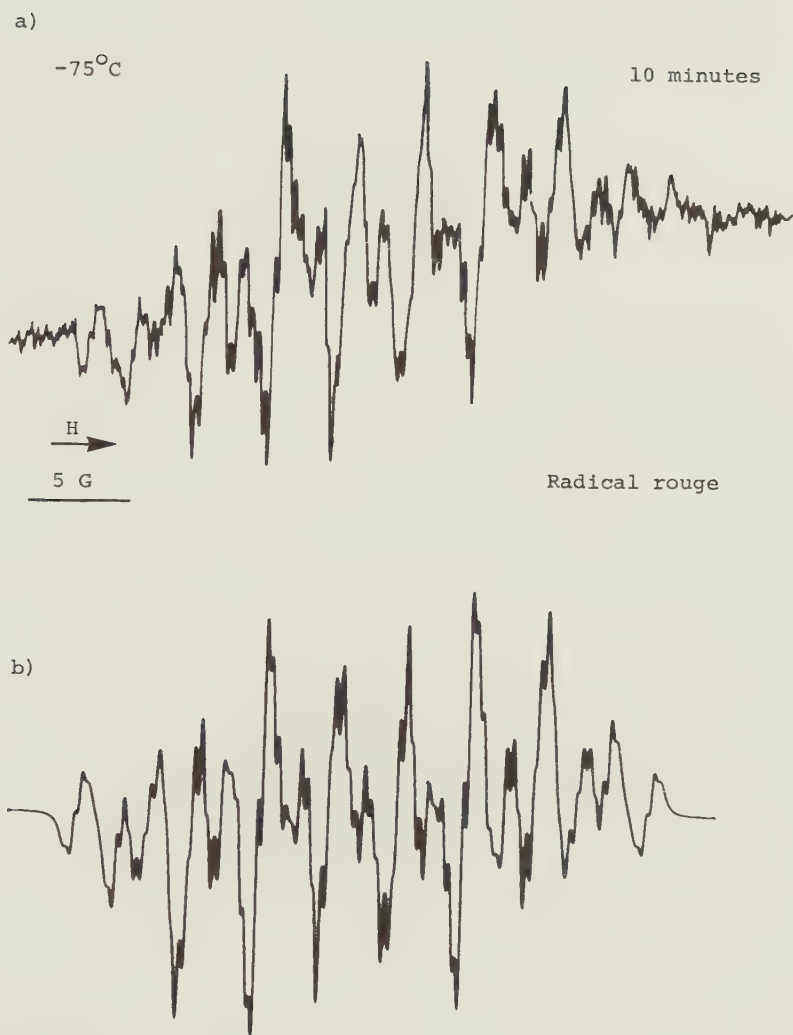


Fig. III-7 a) Spectre du 9-méthylxanthène radical-anion
b) Simulation

A -75°C , la durée de vie du radical n'excède guère 10 minutes. Il n'est pas possible de l'observer lors d'un deuxième balayage. L'analyse du spectre nous donne les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned}a_1 &= 2,14 \text{ Gauss} \quad (2\text{H}) \\a_2 &= 3,16 \text{ Gauss} \quad (2\text{H}) \\a_3 &= 3,77 \text{ Gauss} \quad (2\text{H}) \\a_4 &= 10,15 \text{ Gauss} \quad (1\text{H}) \\a_5 &= 0,35 \text{ Gauss} \quad (3\text{H})\end{aligned}$$

Ces valeurs sont confirmées par la simulation de la figure III-7b. Sans aucun doute, la grande constante de couplage (10,15 Gauss) correspond-elle au proton en position 9; en effet, tous les autres peuvent être réunis par groupe de deux ou trois protons équivalents.

D. Radical-anion du 9-perdeutérométhylxanthène

Les remarques concernant le radical-anion du 9-méthylxanthène restent valables dans ce cas-ci.

Le spectre du 9-perdeutérométhylxanthène est illustré à la figure III-8a. L'analyse de ce dernier donne les valeurs suivantes, confirmées par la simulation de la figure III-8b:

$$\begin{aligned}a_1 &= 2,14 \text{ Gauss} \quad (2\text{H}) \\a_2 &= 3,16 \text{ Gauss} \quad (2\text{H}) \\a_3 &= 3,77 \text{ Gauss} \quad (2\text{H}) \\a_4 &= 10,15 \text{ Gauss} \quad (1\text{H})\end{aligned}$$

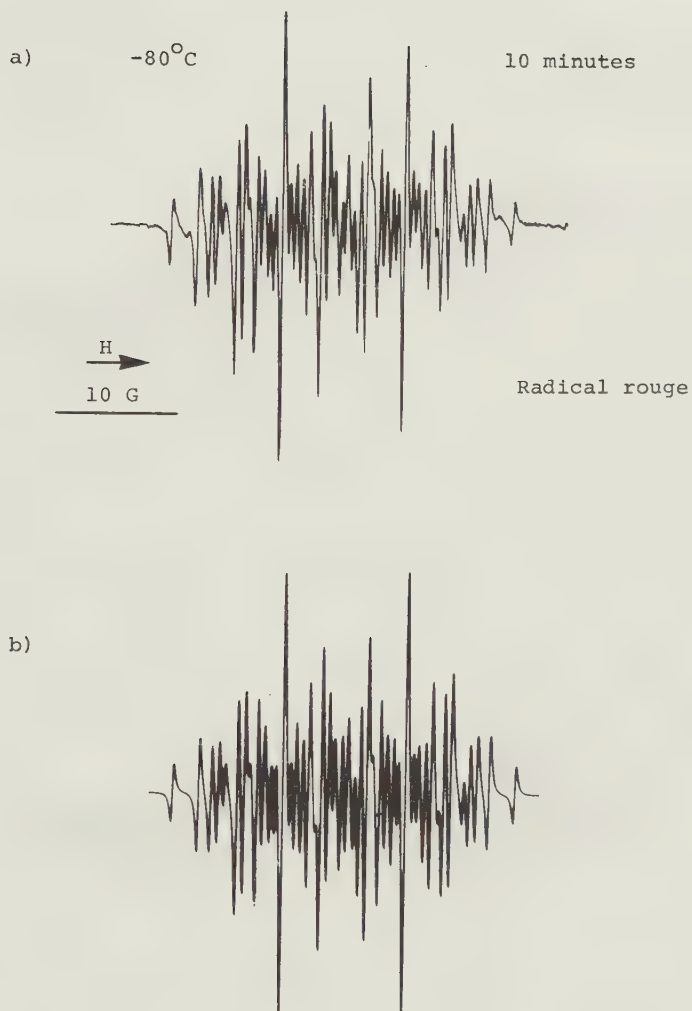


Fig. III-8 a) Spectre du 9-perdeutériométhylxanthène radical-anion
b) Simulation

En comparant ces valeurs à celles obtenues pour le 9-méthylxanthène radical-anion, nous remarquons que la petite constante (0,35 Gauss) a disparu, ce qui nous permet de l'attribuer au groupe méthyle en position 9.

E. Radical-anion du 9-phénylxanthène

Il est obtenu en faisant réagir le 9-phénylxanthène avec le miroir de potassium, à -80°C , pendant un temps très bref (30 secondes). La quantité de substance introduite n'intervient pas sur la résolution du spectre.

Le spectre du 9-phénylxanthène radical-anion obtenu dans les conditions ci-dessus est illustré sur la figure III-9a.

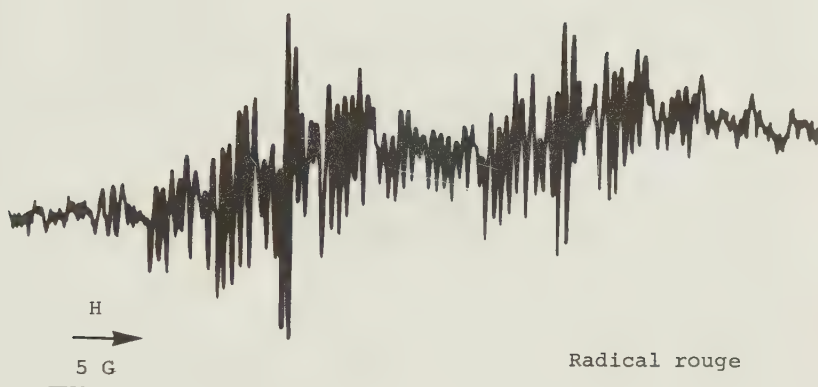
A -80°C , la durée de vie de ce radical est juste suffisante pour un enregistrement de 10 minutes. Il est cependant possible d'obtenir encore un spectre en faisant à nouveau réagir la solution avec le potassium à -80°C . L'analyse du spectre, confirmée par la simulation de la figure III-9b, nous donne les valeurs des constantes de couplage suivantes:

a_1	=	1,87 Gauss	(2H)
a_2	=	2,56 Gauss	(2H)
a_3	=	3,25 Gauss	(2H)
a_4	=	12,30 Gauss	(1H)
a_5	=	0,40 Gauss	(2H)
a_6	=	0,45 Gauss	(1H)

a)

-80°C

10 minutes



b)

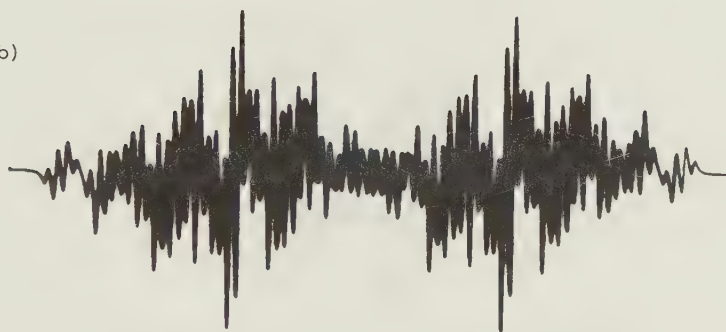


Fig. III-9 a) Spectre du 9-phénylxanthène radical-anion
b) Simulation

Les valeurs a_1 , a_2 , a_3 sont voisines de celles trouvées pour le xanthène et le 9-méthylxanthène radical-anion. Elles correspondent aux protons fixés sur les noyaux aromatiques constituant le squelette du xanthène. De même, par comparaison avec le spectre du 9-méthylxanthène radical-anion, il est possible d'attribuer la constante a_4 au couplage avec le proton en position 9. Nous avons alors fait l'hypothèse que les deux dernières constantes provenaient d'un couplage de l'électron célibataire avec les protons du noyau aromatique fixé en position 9.

F. Radical-anion du 9-perdeutérophénylxanthène

En procédant de la même manière que pour le dérivé non deutéré, nous avons obtenu le radical-anion du 9-perdeutérophénylxanthène.

Le spectre du 9-perdeutérophénylxanthène radical-anion est reporté sur la figure III-10a. L'analyse de celui-ci conduit aux valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} a_1 &= 1,87 \text{ Gauss} \quad (2H) \\ a_2 &= 2,56 \text{ Gauss} \quad (2H) \\ a_3 &= 3,25 \text{ Gauss} \quad (2H) \\ a_4 &= 12,30 \text{ Gauss} \quad (1H) \end{aligned}$$

Par comparaison avec les valeurs obtenues à partir du spectre précédent, nous remarquons que les deux petites constantes ont disparu, ce qui prouve qu'elles correspondent à un couplage entre l'électron célibataire et les protons du phényle fixé en position 9.

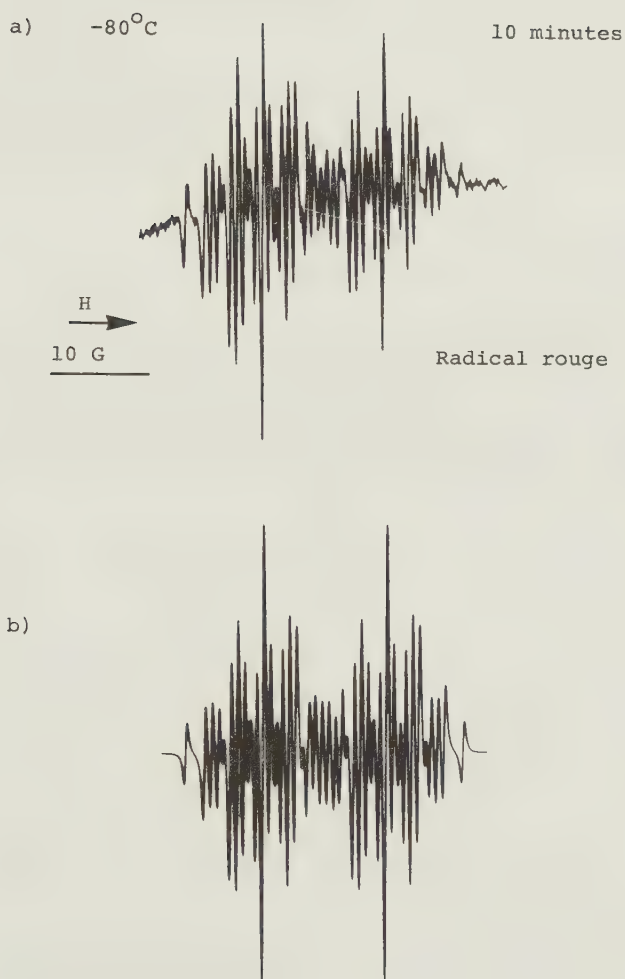


Fig. III-10 a) Spectre du 9-perdeutéroxyanthène radical-anion
b) Simulation

Puisque la constante a_6 correspond au couplage avec un seul proton, il ne peut s'agir que de celui en position para, tous les autres pouvant être groupés par paire. Quant à la constante a_5 , il n'est pas possible de l'attribuer de manière certaine à un groupe de protons déterminé, mais il est raisonnable de penser qu'elle corresponde aux protons en position ortho.

G. Radical-anion du 2,7-diméthyl-9-phénylxanthène

Ce radical étant beaucoup plus stable que les deux précédents, il est possible de laisser réagir la solution avec le potassium à -80°C , pendant un temps plus long (~ 5 minutes). Ce radical peut être observé jusqu'à une température de -40°C . L'analyse du spectre nous donne les valeurs suivantes:

a_1	=	1,77 Gauss	(2H)
a_2	=	2,66 Gauss	(2H)
a_3	=	3,10 Gauss	(2H)
a_4	=	12,20 Gauss	(1H)
a_5	=	0,80 Gauss	(2H)
a_6	=	0,35 Gauss	(1H)

Dans ce cas également, on remarque un couplage de l'électron célibataire avec le groupe phényle fixé en position 9 (a_5 , $a_6 \neq 0$). L'absence de constante de couplage liée aux groupes méthyles nous indique que la densité de l'électron célibataire au niveau des carbones 2 et 7 est voisine de zéro; ainsi, dans la série des xanthènes, les protons fixés en position 2 et 7 ne donnent lieu à aucun couplage.

III.3.1.2 Facteur g des radicaux-anions appartenant à la série du xanthène

Le facteur g variant peu suivant les différents substituants alkyles fixés sur la molécule /83/, on a mesuré ce dernier que dans un seul cas, celui du 2,7-diméthyl-9-phénylxanthène radical-anion:

$$g = 2,0026 \pm 0,0001$$

III.3.1.3 Tableau des résultats de la série du xanthène

L'examen des données expérimentales relatives aux radicaux-anions de la série des xanthènes, nous permet d'attribuer les constantes de couplage suivantes:

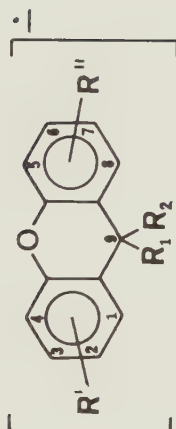
- La plus grande constante (a_4) correspond au(x) proton(s) fixé(s) en position 9.
 - La constante de couplage a_1 est liée aux protons en position 3 et 6.
 - Les valeurs plus petites que a_1 sont dues au substituant en position 9 (méthyle ou phényle).
 - Les protons en position 2 et 7 ne donnent lieu à aucune constante de couplage.
 - Les constantes a_2 et a_3 correspondent à l'un ou l'autre des groupes de protons 1,8 et 4,5.
- L'étude théorique de Orlandi et collaborateurs sur la molécule de xanthène /84/ permet peut-être de lever cette ambiguïté.

Par un calcul du type Hartree-Fock, ils ont calculé les densités de spin sur chaque atome de carbone et à l'aide de la relation de McConnell, en prenant pour Q une valeur de 23 Gauss, ils ont obtenu les constantes de couplage suivantes:

$a_{1,8}$	$a_{2,7}$	$a_{3,6}$	$a_{4,5}$
2,8	0,69	2,5	3,7

Il est donc raisonnable de penser que la plus grande constante de couplage (a_3) est liée aux protons en position 4 et 5, alors que a_2 correspond aux protons en position 1 et 8.

Les résultats relatifs aux radicaux-anions de la série des xanthènes sont reportés dans le tableau III-1.



Radical-anion	R ₁	R ₂	R'R''	a _{1,8}	a _{2,7}	a _{3,6}	a _{4,5}	a _{R1}	a _{R2}	a _{R'}
xanthène	H	H	-	3,25	<0,10	1,97	3,84	12,80	12,80	-
3,6-diméthylxanthène	H	H	CH ₃	3,05	<0,15	-	3,80	10,10	10,10	2,00
9-méthylxanthène	H	CH ₃	-	3,16	<0,15	2,14	3,77	10,15	0,35	-
9-perdeutérométhylxanthène	H	CD ₃	-	3,16	<0,15	2,14	3,77	10,15	<0,15	-
9-phénylxanthène *	H	C ₆ H ₅	-	2,56	<0,10	1,87	3,25	12,30	0,40 0,45	-
9-perdeutérophénylxanthène	H	C ₆ D ₅	-	2,56	<0,10	1,87	3,25	12,30	<0,10	-
2,7-diméthyl-9-phénylxanthène*	H	C ₆ H ₅	CH ₃	2,66	<0,10	1,77	3,10	12,20	0,80 0,37	<0,10

* Les constantes de couplage a_{R2} sont liées au groupe phényle; la première valeur correspond au couplage avec les deux protons en position ortho ou méta, et la deuxième au proton en position para.

Tableau III-1 Constantes de couplage des radicaux-anions de la série du xanthène

III.3.1.4 Produits de décomposition

Outre les radicaux-anions formés de la molécule entière, on obtient fréquemment, lors de la réduction des xanthènes par le potassium dans le DME, des produits de décomposition. Ces derniers peuvent se diviser en trois classes:

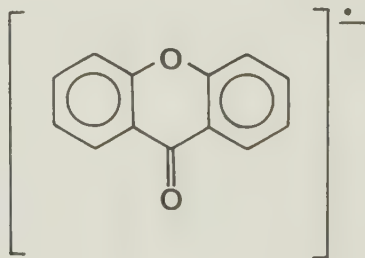
A. Radicaux obtenus en présence de trace d'oxygène

Lors d'une deuxième réduction du xanthène à basse température, la solution est devenue bleu clair et on a obtenu un spectre totalement différent de celui illustré à la figure III-5a. Ce spectre s'analyse de la manière suivante:

$$a_1 = 0,90 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_2 = 3,83 \text{ Gauss} \quad (4H)$$

Il est identique au spectre du radical-anion de la xanthone /14/.



Celle-ci est formée à l'aide de trace d'oxygène provenant vraisemblablement d'une faible contamination du potassium; c'est la raison pour laquelle on a légèrement modifié l'appareil servant à la préparation des radicaux-anions (voir section III.1.2, page 36). La préparation des radicaux-anions à l'aide de ce nouvel appareil n'a jamais conduit à la formation de produits d'oxydation.

En augmentant le gain dans un rapport de 100, il est possible d'observer les raies dues au carbone 13 (voir fig. III-11, page 68). Ainsi, on peut déterminer deux constantes de couplage relatives aux atomes de carbone et estimer une troisième constante.

$$a_1^C = 6,50 \text{ Gauss} \quad (2 \text{ carbones})$$

$$a_2^C = 5,75 \text{ Gauss} \quad (2 \text{ carbones})$$

$$a_3^C = 4,7 \text{ Gauss} \quad (2 \text{ carbones})$$

Le radical de la xanthone peut être détruit en chauffant l'échantillon pendant 10 minutes à $+50^{\circ}\text{C}$; puis, après avoir refroidi ce dernier à -80°C , en mettant à nouveau la solution en contact avec le potassium, il est possible d'obtenir le spectre du xanthène radical-anion (fig. III-5a).

La formation de xanthone a aussi été observée lors de la réduction du 9-méthyl- et du 9-deutérométhyl-xanthène, mais jamais lors de la réduction d'un dérivé comprenant le groupe phényle en position 9.

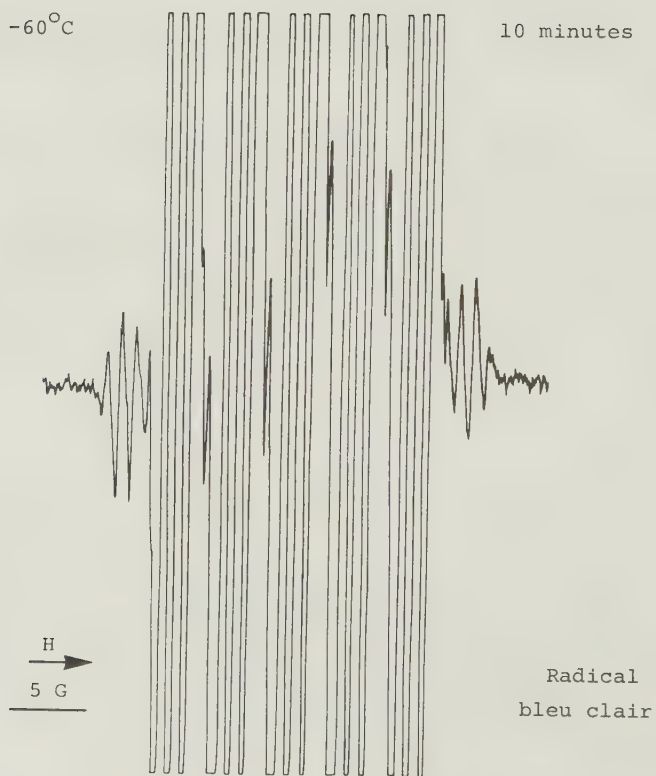


Fig. III-11 Spectre du xanthone radical-anion à haut gain

B. Radicaux obtenus par décomposition à basse température
(entre -70 et -80°C)

Lors des trois essais en vue de former le radical-anion du diphényl'éther par réduction à -80°C , on a obtenu un spectre s'analysant de la manière suivante:

$$a_1 = 0,41 \text{ Gauss } (4\text{H})$$

$$a_2 = 2,66 \text{ Gauss } (4\text{H})$$

$$a_3 = 5,31 \text{ Gauss } (2\text{H})$$

Ce spectre est identique à celui du biphenyle /85/.

D'autre part, on obtient le spectre illustré à la figure III-12a lors de la réduction du 9-méthyl-9-phénylxanthène à basse température (-70°C). Ce radical peut être observé de -80°C jusqu'à température ambiante. La résolution du spectre est d'autant meilleure que la température est plus basse. Le spectre s'interprète de la manière suivante:

$$a_1 = 0,90 \text{ Gauss } (4\text{H})$$

$$a_2 = 4,00 \text{ Gauss } (2\text{H})$$

$$a_3 = 5,35 \text{ Gauss } (2\text{H})$$

Par comparaison avec le spectre du 9,9-diméthylfluorène radical-anion /86/, il semble que le radical formé soit un fluorène disubstitué en position 9; puisqu'on est parti du 9-méthyl-9-phénylxanthène, il s'agit vraisemblablement du 9-méthyl-9-phénylfluorène radical-anion.

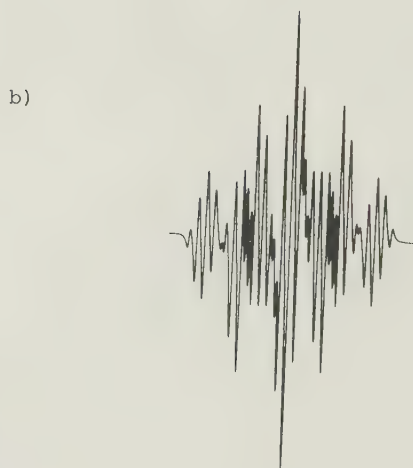
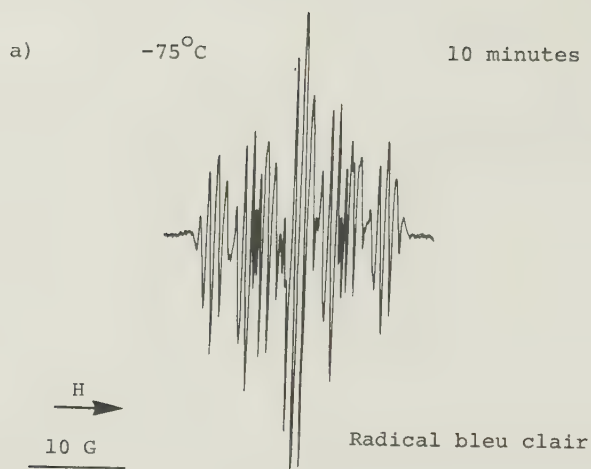
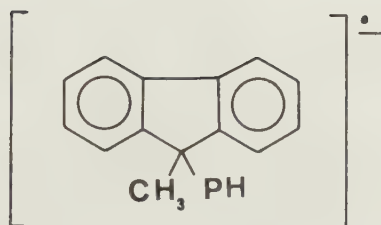


Fig. III-12 a) Spectre obtenu lors de la réduction du
9-méthyl-9-phénylxanthène à -70°C
b) Simulation



L'obtention de ce radical (fig. III-12) est reproductible. La structure du xanthène, ainsi que sa pureté ont été contrôlées par spectroscopie RMN, par spectroscopie de masse et par chromatographie sur couche mince.

Dans ces deux derniers cas, le radical-anion de l'éther n'a pas pu être observé.

C. Radicaux obtenus par décomposition à "haute température"
(-20 à -25°C)

Lorsque la réaction d'un xanthène avec le potassium a lieu à haute température, le produit de réaction, au lieu d'être le radical-anion du xanthène, est un radical-anion dérivé d'un produit de décomposition.

Le produit de réaction du 9-phénylxanthène avec le potassium à -20°C pendant une nuit est le biphényle radical-anion /85/.

Le même traitement appliqué au 9-perdeutérophénylxanthène donne le spectre reporté à la figure III-13a.

Le spectre simulé illustré à la figure III-13b est obtenu à partir des valeurs données par le biphényle radical-anion, en substituant la moitié des protons par des deutériums; ceci montre que le produit de décomposition du 9-perdeutérophénylxanthène est le 2,3,4,5,6-pentadeutérobiphényle.

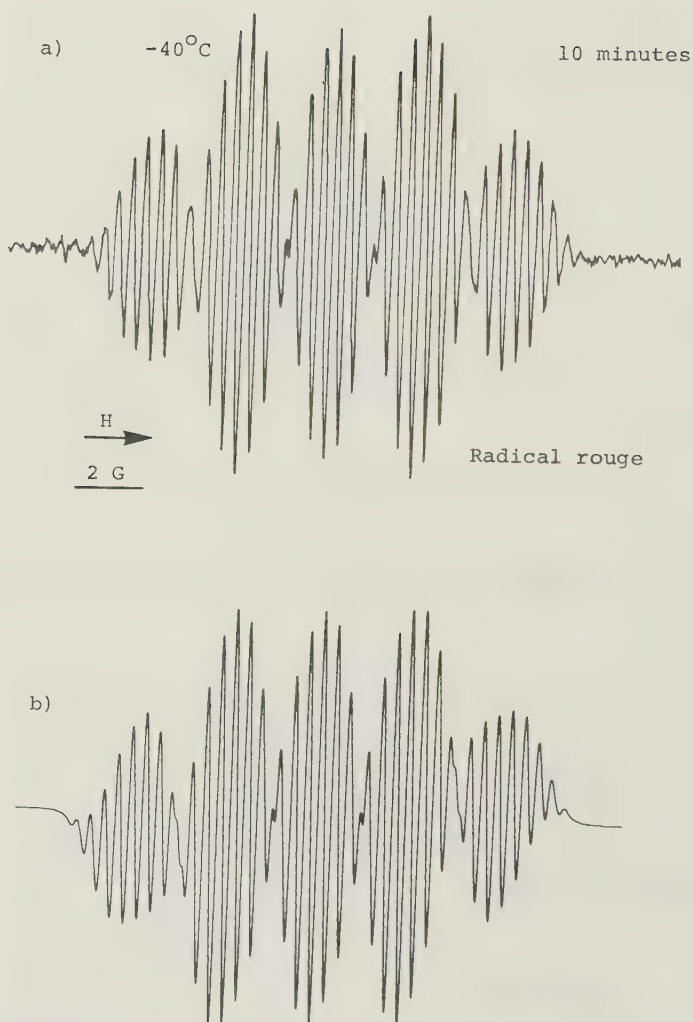
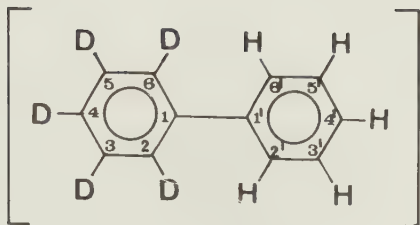


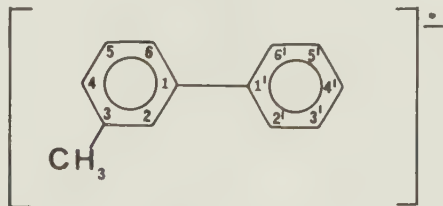
Fig. III-13 a) Spectre obtenu lors de la décomposition
du 9-perdeutérophénylxanthène radical-anion
b) Simulation



Remarquons que, par suite de l'équivalence dans le biphenyle, des protons 3 et 3' d'une part et 5 et 5' d'autre part, le spectre de la figure III-13a est identique à celui du 2,4,6,3',5'-pentadeutrobiphenyle radical-anion /3/.

Le 2,7-diméthyl-9-phénylxanthène réagit à -20°C avec le potassium et donne le spectre illustré à la figure III-14a.

Par analogie avec la décomposition du 9-phényl- et du 9-pentadeutérophenylxanthène, le produit de décomposition du 2,7-diméthyl-9-phénylxanthène semble être un biphenyle substitué par un groupe méthyle. Quoique mal résolu, le spectre de la figure III-14a montre qu'il s'agit du 3-méthylbiphenyle radical-anion;



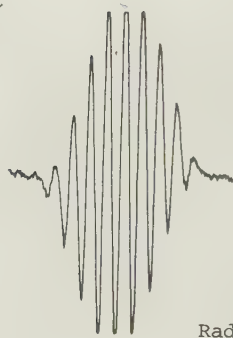
en effet les spectres du 2-méthyl- et du 4-méthylbiphenyle radical-anion présentent 11 et 13 raies larges

a) -70°C

10 minutes

H
→
10 G

Radical rouge



b)

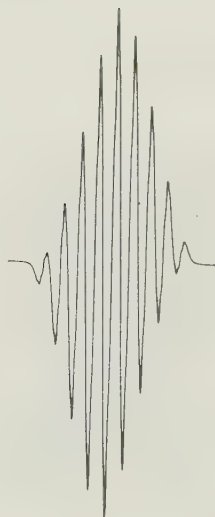
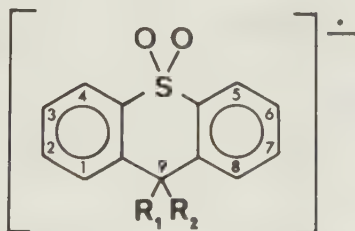


Fig. III-14 a) Spectre obtenu lors de la décomposition
du 2,7-diméthyl-9-phénylxanthène radical-
anion
b) Simulation

respectivement /87/ /88/. Ceci est confirmé par le spectre simulé de la figure III-14b, calculé sur la base des valeurs obtenues à partir du 3-méthylbiphényle radical-anion.

III.3.2 Série du thioxanthène-S,S-dioxyde

III.3.2.1 Radicaux-anions des dérivés du thioxanthène-S,S-dioxyde. Résultats RPE



Les radicaux-anions de cette série ont été obtenus par réduction du thioxanthène-S,S-dioxyde correspondant, à l'aide du potassium, entre -70 et -80°C . La réduction des substances contenant le groupe SO_2 est plus lente que celles des dérivés du xanthène. Pour obtenir une quantité suffisante de radicaux, il est nécessaire de maintenir la réaction avec le potassium, à basse température, pendant 5 à 15 minutes. Les radicaux de cette série peuvent être observés entre -80 et -60°C et, dans certains cas, même jusqu'à -30°C . Presque toujours la résolution du spectre ne dépend pas de la quantité de substance.

A. Radical-anion du thioxanthène-S,S-dioxyde

Il est obtenu en faisant réagir 0,8 mg de substance dans 1 ml de DME avec le potassium pendant 7 minutes entre -70 et -80°C .

Le spectre du thioxanthène-S,S-dioxyde est reporté sur la figure III-15a.

Entre -75 et -80°C , ce radical est stable; bien que se détruisant dès -70°C , il est possible de l'observer jusqu'à -30°C . Le spectre de ce radical reste constant lorsque la température varie de -80 à -30°C . A cause de la solubilité restreinte de la substance dans le DME, la résolution du spectre est indépendante de la quantité de sulphone introduite.

L'analyse du spectre, confirmée par la simulation de la figure III-15b, nous donne les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,33 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_2 = 0,65 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_3 = 2,53 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_4 = 4,76 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_5 = 16,21 \text{ Gauss} \quad (1\text{H})$$

$$a_6 = 0,57 \text{ Gauss} \quad (1\text{H})$$

B. Radical-anion du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde

Le radical est obtenu en faisant réagir 1,2 mg de substance dans 1 ml DME avec le potassium pendant 15 minutes entre -70 et -75°C .

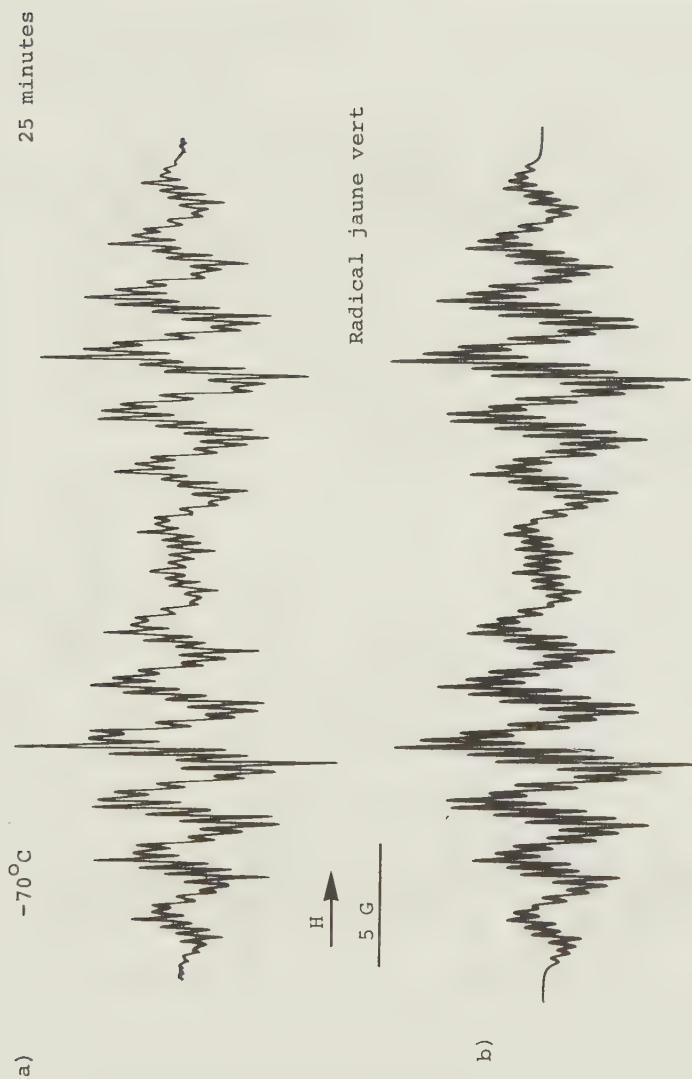


Fig. III-15 a) Spectre du thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion
b) Simulation

Sur la fig. III-16a est représenté le spectre du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion obtenu dans les conditions ci-dessus. Pour distinguer les petits couplages, nous avons reporté sur la figure III-16b un agrandissement du premier groupe.

A -80°C déjà, le radical se détruit lentement; à cette température, il est possible d'enregistrer trois à quatre spectres de 10 minutes avant que le radical ne disparaisse. A -60°C , un seul spectre peut être enregistré dans des conditions convenables. En faisant ré-agir la solution une seconde fois avec le potassium à basse température, il est possible d'obtenir à nouveau le spectre de la figure III-16a.

L'analyse de ce dernier nous donne les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,22 \text{ Gauss} \quad (5\text{H})$$

$$a_2 = 0,62 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_3 = 2,25 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_4 = 4,60 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_5 = 12,70 \text{ Gauss} \quad (1\text{H})$$

Ces valeurs sont confirmées par la simulation de la figure III-16c.

C. Radical-anion du 9-perdeutérométhylthioxanthène-S, S-dioxyde

En procédant de la même manière que pour le 9-méthyl-, on obtient le 9-perdeutérométhylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion.

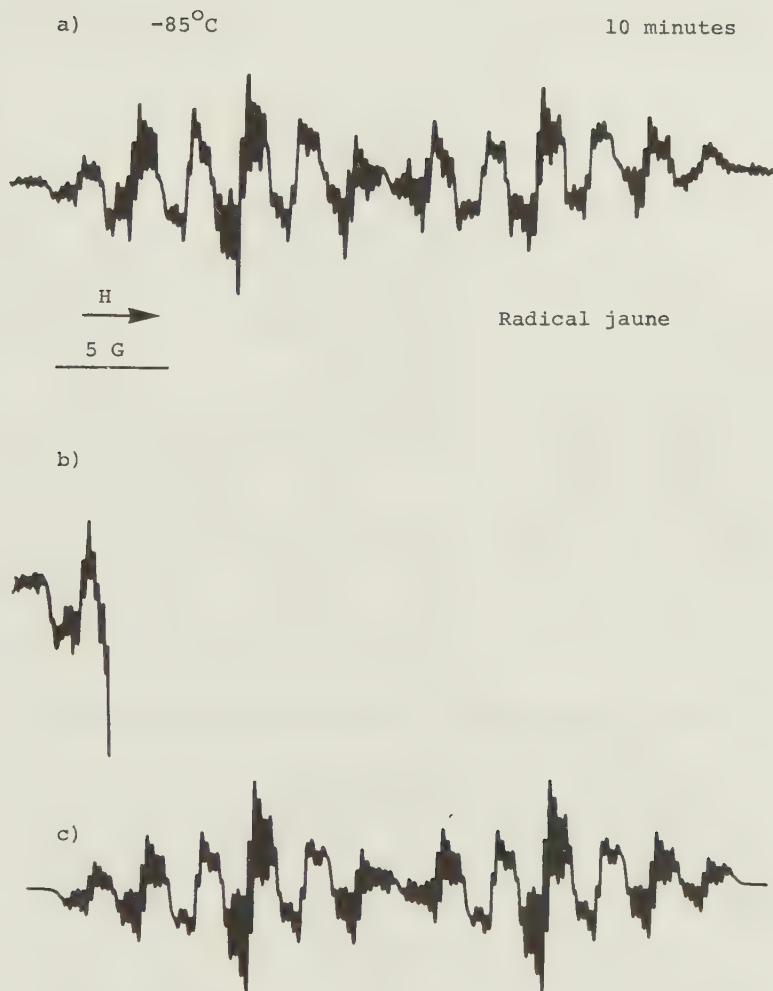


Fig. III-16 a) Spectre du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion
b) Agrandissement du premier groupe
c) Simulation

L'analyse du spectre donne les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,22 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_2 = 0,62 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_3 = 2,25 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_4 = 4,60 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_5 = 12,70 \text{ Gauss (1H)}$$

En comparant cette série de valeurs avec la précédente, on remarque immédiatement que la petite constante de couplage (0,22 Gauss) est liée, dans le cas du dérivé non deutéré, à cinq protons et, dans le cas du dérivé deutéré, à deux protons seulement. Ceci signifie que les protons du groupe méthyle donnent lieu à un couplage identique - à la largeur de la raie près - à celui produit par une des paires de protons aromatiques.

D. Radical-anion du 9,9-diméthylthioxanthène-S,S-dioxyde

Il est obtenu en faisant réagir 1 mg de substance contenue dans 1 ml DME avec le potassium entre -70 et -75°C pendant 5 minutes. Si la concentration de substance est plus élevée, la résolution du spectre est moins bonne.

Ce radical est très stable à -80°C ; bien qu'il se détruise lentement dès -70°C , il est possible de l'observer jusqu'à -45°C . Dans le domaine ci-dessus, quelle que soit la température à laquelle ce spectre est relevé, il est identique à celui illustré à la figure III-17a.

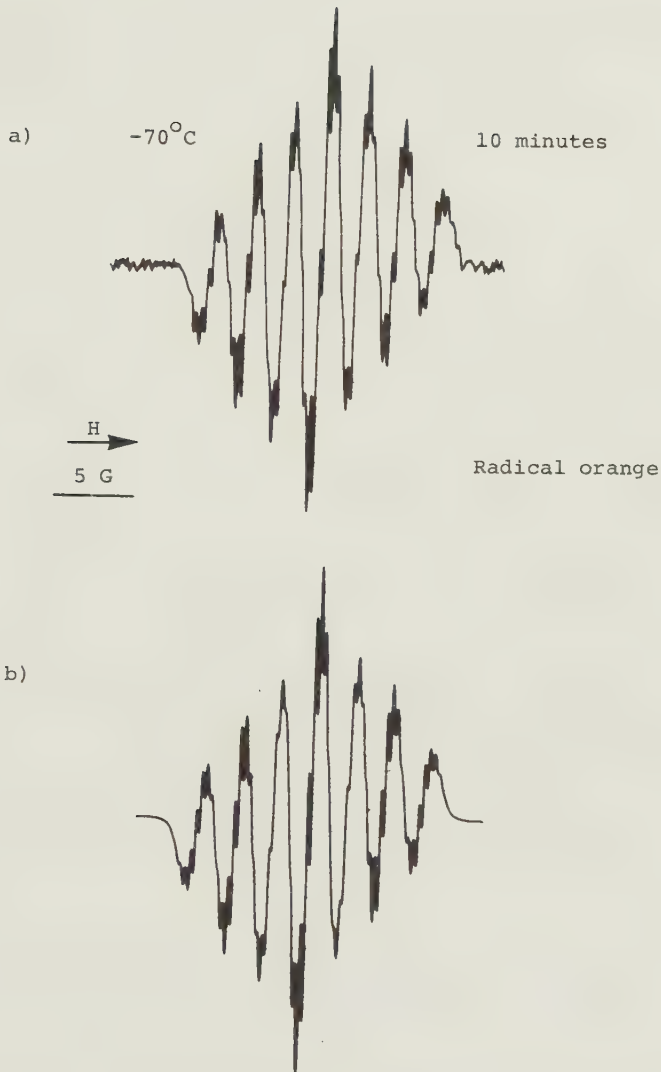


Fig. III-17 a) Spectre du 9,9-diméthylthioxanthène-
S,S-dioxyde radical-anion
b) Simulation

La meilleure résolution est obtenue lorsque la température est égale à -70°C .

L'analyse du spectre donne les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,30 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_2 = 0,64 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_3 = 2,36 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_4 = 4,54 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_5 = 0,30 \text{ Gauss} \quad (3\text{H})$$

Le spectre simulé à l'aide de ces valeurs est donné sur la figure III-17b.

E. Radical-anion du 9,9-dideutérométhylthioxanthène-S,S-dioxyde

En procédant de la même manière que pour le radical précédent, on obtient le 9,9-dideutérométhylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion. Sur la figure III-18a, est illustré le spectre de ce radical.

L'analyse du spectre, confirmée par la simulation de la figure III-18b, donne les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,30 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_2 = 0,64 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_3 = 2,36 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

$$a_4 = 4,54 \text{ Gauss} \quad (2\text{H})$$

En comparant ces valeurs à celles obtenues pour le composé non deutéré, on remarque que la petite constante de

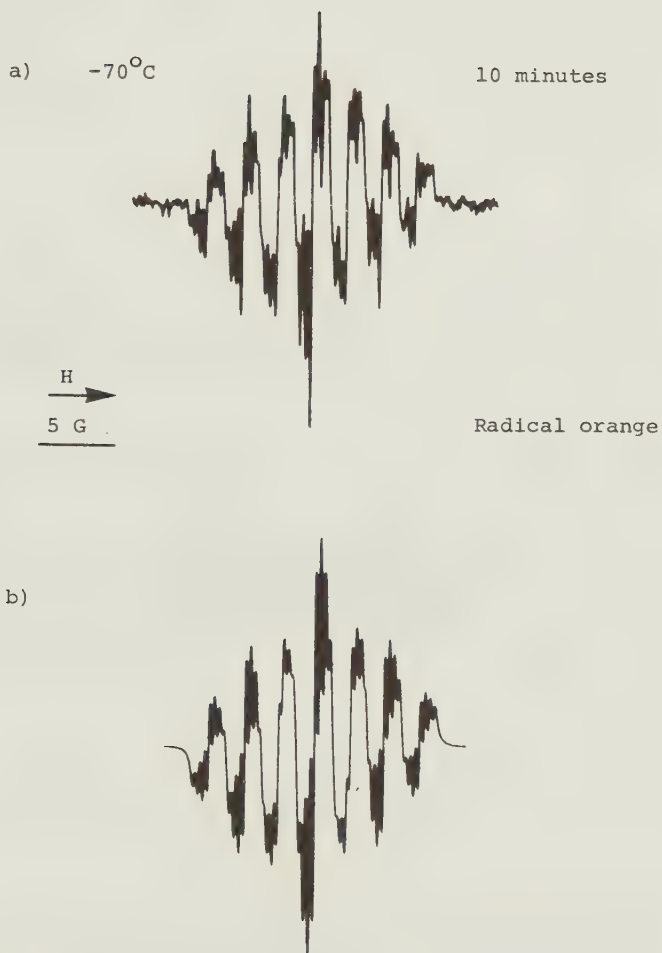


Fig. III-18 a) Spectre du 9,9-didéutérométhyl-thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion
b) Simulation

couplage (0,30 Gauss), précédemment liée à cinq protons équivalents, est dans le cas du dérivé deutéré, liée à deux protons seulement. Ceci signifie que dans le dérivé non deutéré, un méthyle fixé en position 9 donne lieu à un couplage égal - à la largeur de raie près - à celui produit par une paire de protons aromatiques.

F. Radical-anion du 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde

Il est obtenu en faisant réagir le 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde avec le potassium pendant 10 minutes entre -70 et -80°C .

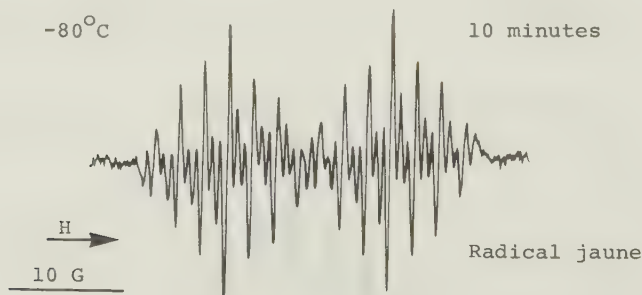


Fig. III-19 Spectre du 9-phénylthioxanthène-S,
S-dioxyde radical-anion

A -80°C , ce radical est suffisamment stable pour qu'il soit possible d'enregistrer quatre à cinq spectres de 10 minutes chacun. A -60°C , il se détruit en 10 minutes environ.

L'analyse du spectre donne les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= - \\
 a_2 &= 0,79 \text{ Gauss} \quad (2H) \\
 a_3 &= 2,38 \text{ Gauss} \quad (2H) \\
 a_4 &= 4,70 \text{ Gauss} \quad (2H) \\
 a_5 &= 15,64 \text{ Gauss} \quad (1H)
 \end{aligned}$$

G. Radical-anion du 9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde

Il est obtenu en faisant réagir le 9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde avec le potassium pendant 5 minutes à -75°C .

Ce radical peut être observé de -80 à -55°C .
 Au-dessous de -70°C , le temps de vie du radical est d'une heure environ.

Le dépouillement du spectre fournit les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= - \\
 a_2 &= 0,77 \text{ Gauss} \quad (2H) \\
 a_3 &= 2,08 \text{ Gauss} \quad (2H) \\
 a_4 &= 4,45 \text{ Gauss} \quad (2H)
 \end{aligned}$$

III.3.2.2 Facteur g des radicaux-anions appartenant à la série du thioxanthène-S,S-dioxyde

Pour cette série, le facteur g a été déterminé dans le cas du 9,9-didéutéro-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde:

$$g = 2,0028 \pm 0,0001$$

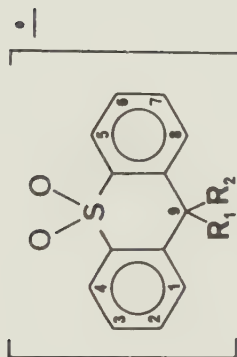
III.3.2.3 Tableau des résultats de la série du thio-xanthène-S,S-dioxyde

Il ressort de l'analyse des spectres du 9-méthyl- et 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion que la plus grande constante (a_5) est liée à un seul noyau de spin $1/2$; il ne peut s'agir donc que du proton fixé en position 9, tous les autres protons étant identiques deux à deux. Par un raisonnement analogue, il est possible d'attribuer les constantes de couplage a_5 et a_6 apparaissant sur le spectre du thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, aux deux protons fixés en position 9; ces derniers sont différents, car l'un est fixé en position pseudo-équatoriale et l'autre en position pseudo-axiale. En remplaçant les 3 protons du groupe méthyle fixé en position 9 par des deutériums, on a déterminé les constantes de couplage liées à ces protons; les autres constantes ont été attribuées en comparant les valeurs obtenues pour le thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion avec celles du diphenylsulphone radical-anion /21/. La grande similitude entre ces deux séries de valeurs permet de dire que les deux systèmes envisagés sont très voisins.

Les résultats relatifs aux radicaux-anions de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde sont reportés dans le tableau III-2.

III.3.2.4 Produits de décomposition

De même que pour les xanthènes, on observe fréquemment, lors de la réduction des thioxanthènes-S,S-dioxydes par le potassium, des radicaux provenant d'une décomposition de la molécule.



Radical-anion	R ₁	R ₂	a _{1,8}	a _{2,7}	a _{3,6}	a _{4,5}	a _{R₁}	a _{R₂}
thioxanthène-S, S-dioxyde	H	H	0,33	4,76	0,65	2,53	16,21	0,57
9-méthylthioxanthène-S, S-dioxyde	H	CH ₃	0,22	4,60	0,62	2,25	12,70	0,22
9-perdeutérométhylthioxanthène-S, S-dioxyde	H	CD ₃	0,22	4,60	0,62	2,25	12,70	<0,10
9,9-diméthylthioxanthène-S, S-dioxyde	CH ₃	CH ₃	0,30	4,54	0,64	2,36	0,30	<0,10
9,9-didéutéro-méthylthioxanthène-S, S-dioxyde	CD ₃	CD ₃	0,30	4,54	0,64	2,36	<0,05	<0,05
9-phénylthioxanthène-S, S-dioxyde	H	C ₆ H ₅	<0,20	4,70	0,79	2,38	15,64	<0,20
9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S, S-dioxyde	CH ₃	C ₆ H ₅	<0,20	4,45	0,77	2,08	<0,15	<0,20

Tableau III-2 Constantes de couplage des radicaux-anions de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde

A. Radicaux obtenus en présence de trace d'oxygène

Lors d'un essai en vue de former le radical-anion du thioxanthène-S,S-dioxyde, par réduction à basse température à l'aide de potassium, on a obtenu un spectre totalement différent de celui illustré sur la figure III-15a. Ce spectre a été relevé à plusieurs températures comprises entre -70 et 0°C; on remarque une modification de celui-ci lorsque la température varie.

A -70°C, il peut s'interpréter de la manière suivante:

$$a_1 = 0,36 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

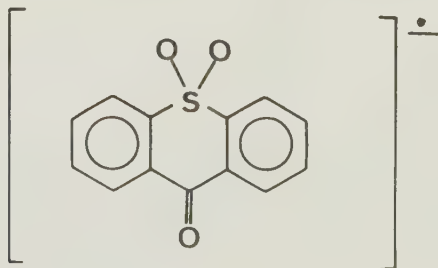
$$a_2 = 0,78 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_3 = 2,04 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_4 = 3,07 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_k = 0,09 \text{ Gauss}$$

Ce spectre est identique à celui du thioxanthone-S,S-dioxyde radical-anion /23/.

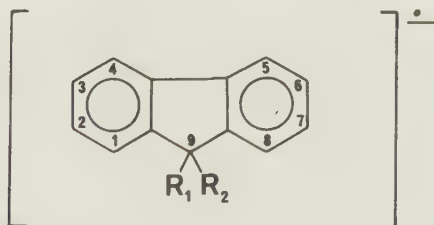


Celui-ci est probablement formé, comme dans le cas du xanthène, par oxydation à l'aide de trace d'oxyde de potassium se trouvant à la surface de ce dernier. L'utilisation, lors de la préparation du radical, de l'appareil modifié (voir section III-1.2, page 36), n'a jamais conduit à la formation de thioxanthone-S,S-dioxyde radical-anion.

La modification du spectre du thioxanthone-S,S-dioxyde radical-anion avec la température est due à la variation de la constante de couplage du potassium (a_k) en fonction de cette dernière.

B. Radicaux obtenus par décomposition à température intermédiaire (-50 à -30°C)

Lorsque la réduction d'un corps de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde a lieu entre -50 et -30°C, il se forme le dérivé du fluorène correspondant.



Ainsi, la réaction du thioxanthène-S,S-dioxyde avec le potassium dans le DME entre -50 et -30°C produit le radical-anion du fluorène /15/.

$$a_{1,8} = 1,25 \text{ Gauss}$$

$$a_{2,7} = 5,05 \text{ Gauss}$$

$$a_{3,6} = 0,88 \text{ Gauss}$$

$$a_{4,5} = 4,25 \text{ Gauss}$$

$$a_{9,9'} = 3,80 \text{ Gauss}$$

De même, le 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde réagit avec le potassium entre -40 et -50°C et donne le 9-méthylfluorène radical-anion /89/.

$$a_{1,8} = 0,94 \text{ Gauss}$$

$$a_{2,7} = 5,25 \text{ Gauss}$$

$$a_{3,6} = 0,94 \text{ Gauss}$$

$$a_{4,5} = 4,12 \text{ Gauss}$$

$$a_9 = 4,20 \text{ Gauss}$$

$$a_{\text{CH}_3} < 0,09 \text{ Gauss}$$

Ce radical peut être observé entre -80 et -70°C pendant plusieurs heures. A -50°C , il se détruit rapidement.

Dans les mêmes conditions, le 9,9-diméthyl- et le 9,9-didéutériométhylthioxanthène-S,S-dioxyde réagissent pour donner le spectre illustré à la figure III-20a.

Ce spectre s'analyse de la manière suivante:

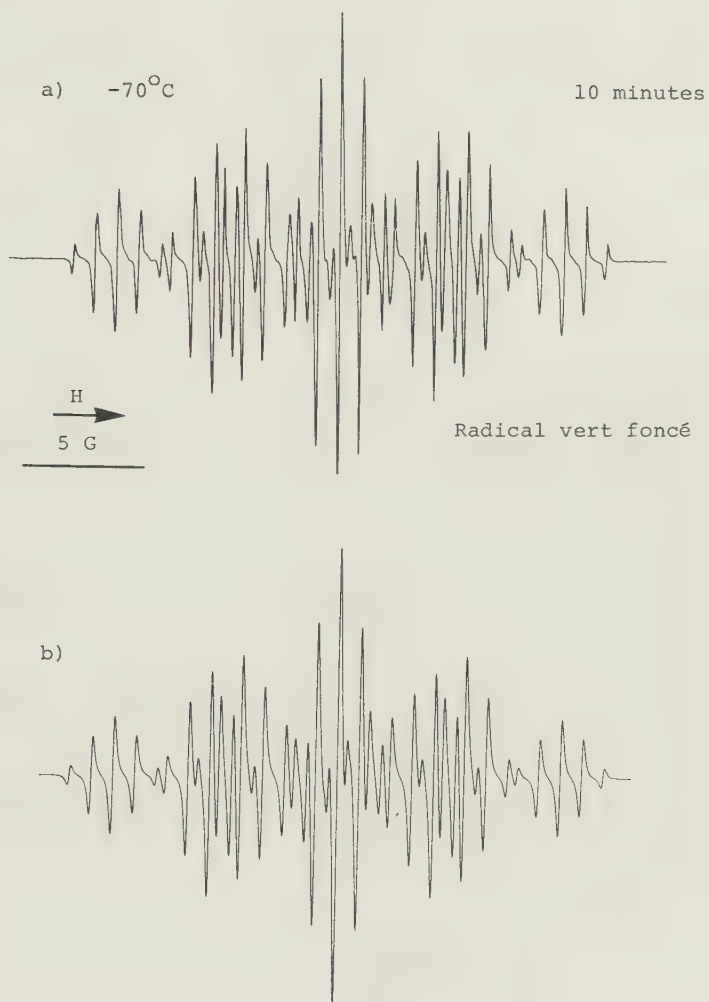


Fig. III-20 a) Spectre obtenu lors de la décomposition
du 9,9-diméthylthioxanthène-S,S-dioxyde
radical-anion
b) Simulation

$$a_{1,8} = 0,91 \text{ Gauss}$$

$$a_{2,7} = 5,30 \text{ Gauss}$$

$$a_{3,6} = 0,91 \text{ Gauss}$$

$$a_{4,5} = 4,02 \text{ Gauss}$$

$$a_{\text{CH}_3} < 0,05 \text{ Gauss}$$

Ces valeurs, confirmées par la simulation illustrée sur la figure III-20b, sont très semblables à celles obtenues soit pour le fluorène, soit pour le 9-méthylfluorène radical-anion. Ainsi, ce spectre semble être dû à un dérivé du fluorène et plus particulièrement au 9,9-diméthylfluorène radical-anion. Afin de vérifier cette hypothèse, ce dernier a été préparé en faisant réagir 0,8 mg de 9,9-diméthylfluorène dans 1 ml DME avec le potassium à -70°C , pendant 2 minutes. Le spectre obtenu dans ce cas est identique à celui de la figure III-20a.

Le 9,9-diméthylfluorène radical-anion est stable jusqu'à température ambiante. A 20°C , il se conserve pendant plusieurs semaines. La résolution du spectre est la meilleure aux alentours de -70°C . En augmentant le gain du spectromètre dans un rapport de 100, on peut observer les satellites dus au carbone 13.



Fig. III-21

La figure ci-dessus représente la partie gauche - à bas champ - du spectre du 9,9-diméthylfluorène relevé à haut gain, le grand pic correspondant au premier pic du spectre illustré à la figure III-20a.

On peut ainsi déterminer deux constantes liées au carbone:

$$a_1^C = 5,66 \text{ Gaus} \quad (2C)$$

$$a_2^C = 5,00 \text{ Gauss} \quad (1C)$$

Le 9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde réagit d'une manière identique avec le potassium et donne le radical-anion du 9-méthyl-9-phénylfluorène (figure III-12a).

La réaction du 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde avec le potassium à -40°C produit un mélange de deux radicaux. En faisant à nouveau réagir cette solution avec le potassium pendant quelques minutes entre 0 et 10°C , on obtient le spectre illustré à la figure III-22a. L'analyse de ce dernier, confirmée par la simulation de la figure III-22b, donne les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,62 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_2 = 2,80 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_3 = 3,58 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_4 = 4,69 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

Ce spectre est dû à la présence de 9-phénylfluorène radical-dianion /89/.

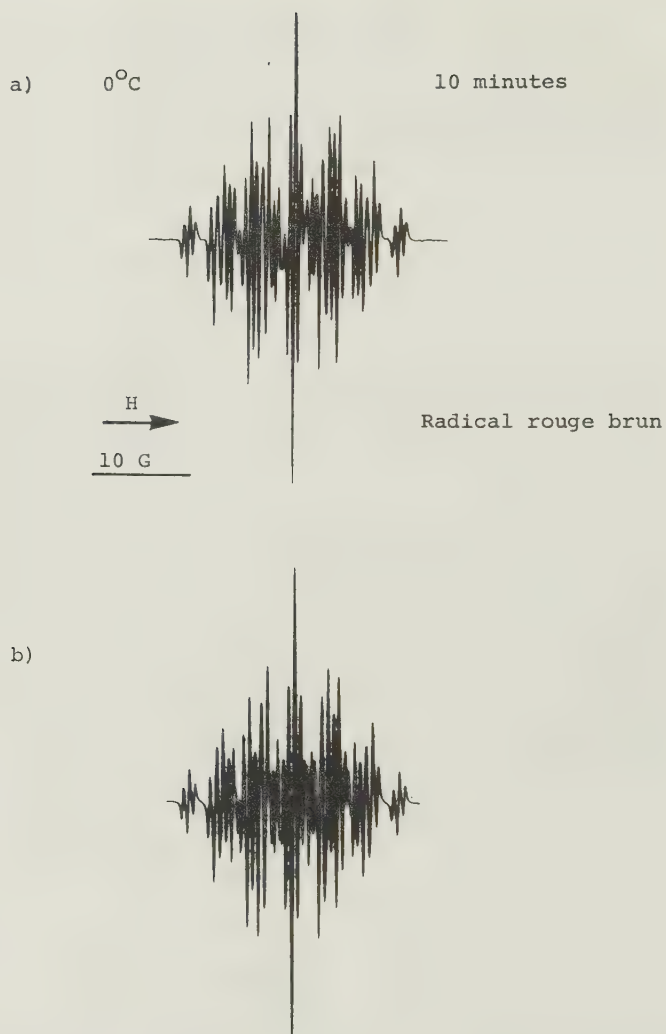
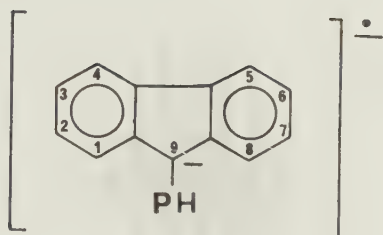


Fig. III-22 a) Spectre obtenu lors de la décomposition
du 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde
radical-anion
b) Simulation



C. Radicaux obtenus par décomposition à "haute température"
(-20 à -25°C)

Comme dans le cas des xanthènes, la réaction avec le potassium entre -20 et -25°C d'un dérivé du thioxanthène-S,S-dioxyde ayant le groupe phényle en position 9, produit un radical-anion dérivé du biphényle. Le 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde réagit avec le potassium dans ces conditions pour donner le radical-anion du biphényle /85/.

A l'aide d'un traitement semblable appliqué au 9-perdeutérophénylthioxanthène-S,S-dioxyde, on obtient le spectre illustré à la figure III-23a. Celui-ci est dû à la présence de deux radicaux: d'une part, le radical-anion du biphényle avec une concentration relative de 66%, et d'autre part, le radical-anion du 2,3,4,5,6-pentadeutérobiphényle, en concentration relative de 33%. La simulation de ces deux radicaux dans les proportions ci-dessus est illustrée sur la figure III-23b.

Le 2,7-diméthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde réagit à -20°C avec le potassium et donne un spectre identique à celui illustré sur la figure III-14a. Il

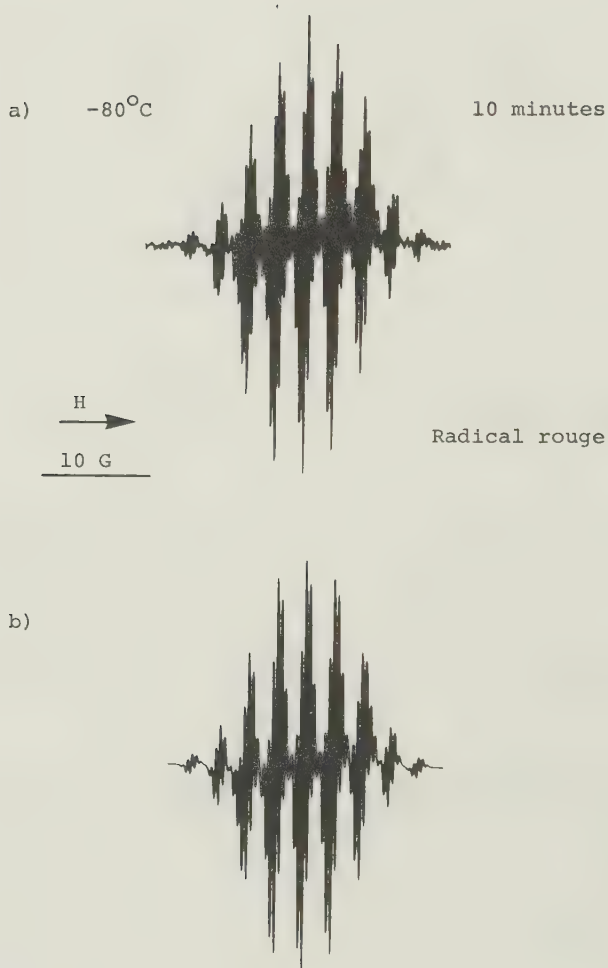


Fig. III-23 a) Spectre obtenu lors de la décomposition
du 9-perdeutérophénylthioxanthène-
S,S-dioxyde radical-anion
b) Simulation

s'agit à nouveau d'un dérivé du biphenyle radical-anion. La présence de 9 raies larges (et non 11 ou 13) indique que le ou les groupes méthyles sont fixés en position 3 /87/ /88/. Le produit de réaction du 2,7-diméthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde avec le potassium à -20°C est composé soit de 3-méthylbiphenyle radical-anion, soit de 3,3-diméthylbiphenyle radical-anion, soit du mélange des deux.

III.3.2.5 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde. Résultats RMN

Le spectre RMN du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde a été relevé dans le chloroforme pur d'une part et en présence de $\text{Eu}(1,1,1,2,2,3,3\text{-heptafluoro-7,7-diméthyl-4,6-octanedione}) [\text{Eu}(\text{fod})_3]$ d'autre part. A cause de la faible solubilité du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde dans le chloroforme, on a préparé un échantillon contenant seulement 10 mg de substance.

Sur la figure III-24 est illustré le spectre de cette substance dans CHCl_3 seul (a) et en présence de $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (b).

Le sel d'euporium est ajouté par petites quantités; pour que l'équilibre entre molécules complexées et molécules libres soit atteint, il est nécessaire d'attendre un quart d'heure entre l'adjonction du sel d'euporium et la prise du spectre RMN. En procédant de cette manière, il est possible de suivre le déplacement des raies du spectre en fonction de la concentration relative de sel d'euporium. Tant que cette dernière est inférieure à 0,5, les raies du spectre RMN se déplacent linéairement en fonction de la quantité de sel d'euporium ajoutée.

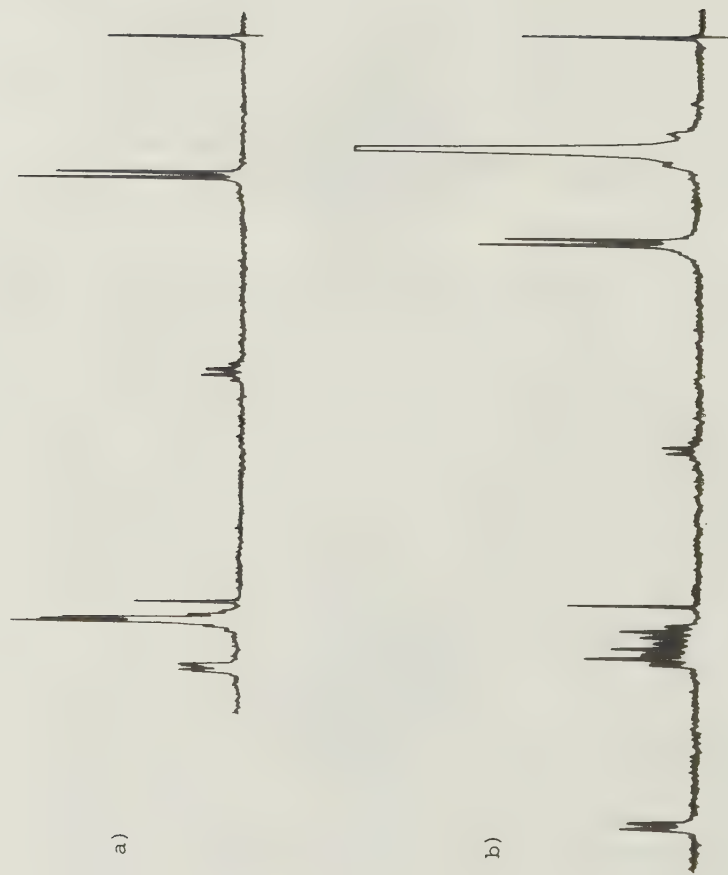


Fig. III-24 a) Spectre R.M.N. du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde dans CHCl_3
b) Spectre obtenu après adjonction de $\text{Eu}(\text{fod})_3$

La pente d'une droite caractérise la position du proton responsable de la raie de résonance correspondante, vis-à-vis de l'atome d'euprium.

Pour le 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde, on a relevé les droites relatives aux protons 4 et 5, au proton 9 et aux protons méthyliques.

Les pentes p_i de ces différentes droites sont reportées dans le tableau III-3.

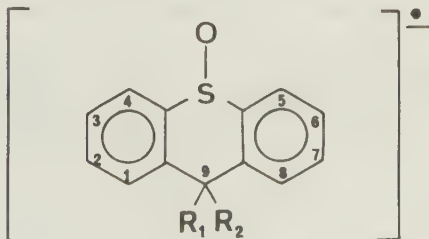
Substrat	$P_{4,5}$	P_9	P_{Me}	$\frac{P_{4,5}}{P_9}$	$\frac{P_{4,5}}{P_{Me}}$
9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde	16,7	8,5	7,6	2,0	2,2

Tableau III-3

A cause de la complexité du spectre RMN dans la région aromatique (spectre du deuxième ordre), il n'est pas possible de déterminer la position des autres protons sur le spectre et, par conséquent, de relever la variation de cette dernière en fonction de la quantité de sel d'euprium ajoutée.

III.3.3 Série du thioxanthène-S-oxyde

III.3.3.1 Radicaux-anions des dérivés du thioxanthène-S-oxyde



Les radicaux-anions de cette série ont été obtenus par réduction du thioxanthène-S-oxyde correspondant dans le DME, à l'aide du potassium entre -70 et -80°C . Dans ces conditions, le temps de réaction est compris entre 5 et 10 minutes.

Si R_1 ou R_2 est un atome d'hydrogène, le radical est très instable et ne peut être observé qu'entre -85 et -70°C et pendant 20 minutes environ. La résolution du spectre ne dépend pas de la quantité de substance; en effet, la concentration de radicaux est limitée par la faible solubilité de cette dernière.

Si R_1 et R_2 sont des groupes alkyles ou aryles, le radical est relativement stable à -80°C et peut être observé jusqu'à -40°C . La résolution du spectre est fonction de la quantité de substance introduite; pour obtenir un spectre bien résolu, il est nécessaire que la concentration ne dépasse pas 10^{-3} M.

A. Radical-anion du 9-méthylthioxanthène-S-oxyde isomère cis

Il est obtenu en faisant réagir le cis-9-méthylthioxanthène-S-oxyde avec le potassium à -85°C , pendant 5 minutes (voir figure III-25, page 101).

Etant donné la complexité de ce spectre, il n'est pas possible de l'analyser sans ambiguïté. Cependant, il apparaît clairement que la constante de couplage relative au proton méthylénique est faible; en effet, puisque ce dernier est seul de son espèce, le spectre serait formé, dans le cas contraire, de deux groupes distincts.

Sur la figure III-25, les deux pics marqués d'un astérisque sont égaux en intensité; ils sont séparés de 0,7 Gauss.

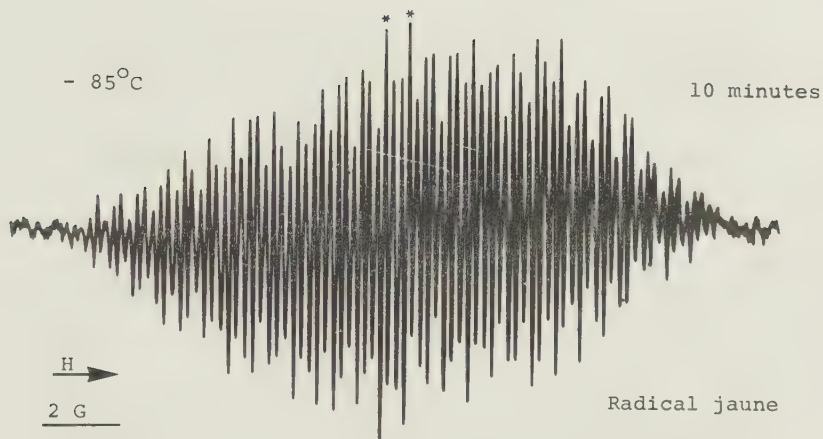


Fig. III-25 Spectre du 9-méthylthioxanthène-S-oxyde radical-anion (isomère cis)

A cause de la symétrie de la molécule - les protons 1,8; 2,7; 3,6; 4,5 sont identiques deux à deux - cette constante de couplage provient soit des protons méthyliques, soit du proton méthylénique, soit encore du métal alcalin (K).

Puisque les spectres RPE des radicaux-anions de cette série sont si complexes, on a décidé de travailler essentiellement avec des substances ayant un substituant perdeutéré en position 9, ceci, afin de supprimer les constantes de couplage provenant de ce dernier.

B. Radical-anion du 9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde (isomère cis)

Celui-ci est obtenu en procédant de la même manière que pour le radical précédent.

Le spectre obtenu dans ce cas-ci a la même allure que celui illustré à la figure III-25 et il ne peut, par conséquent, être analysé.

C. Radical-anion du 9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde (isomère trans)

Il est obtenu en faisant réagir la solution pendant 5 minutes avec le potassium entre -80 et -85°C .

Le spectre obtenu dans ces conditions est illustré à la figure III-26a.

L'analyse de celui-ci, confirmée par la simulation de la figure III-26b, donne les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,74 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_2 = 1,94 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_3 = 4,40 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_4 = 13,82 \text{ Gauss (1H)}$$

$$a_k = 0,74 \text{ Gauss}$$

Les valeurs ci-dessus montrent qu'une paire de protons aromatiques donne lieu à une constante de couplage non détectable ($<0,1$ Gauss) et que la constante de couplage du potassium est égale - à la largeur de la raie près - à celle provenant d'une paire de protons aromatiques.

D. Radical-anion du 9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde (isomère A)

En faisant réagir 1 mg de substance avec le po-

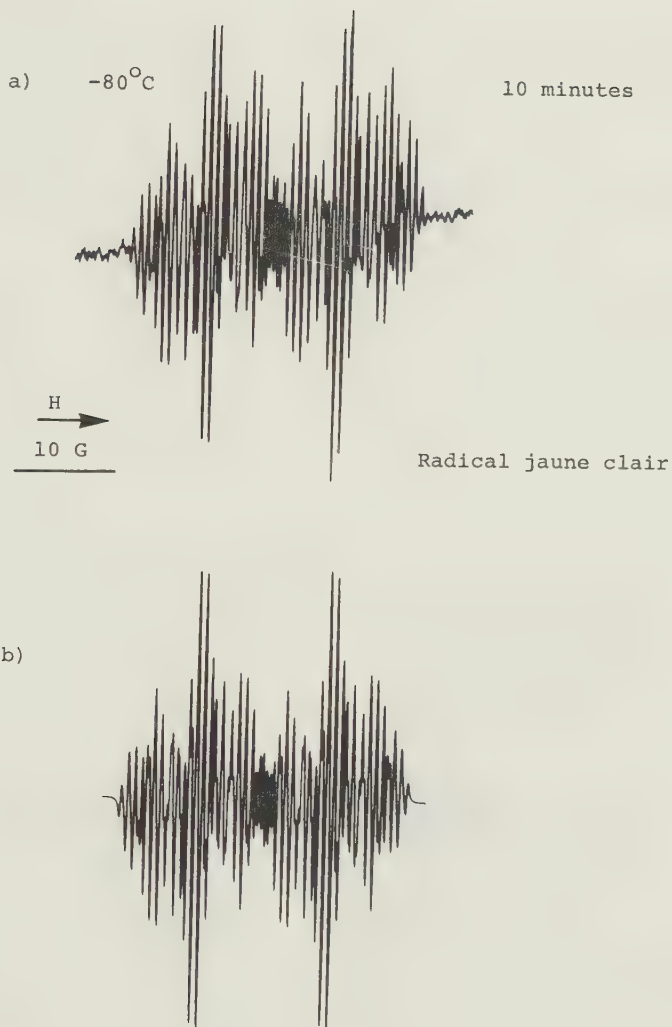


Fig. III-26 a) Spectre du 9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde radical-anion (isomère trans)
b) Simulation

tassium dans le DME entre -80 et -85°C , on obtient le 9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde (isomère A) radical-anion. Le spectre de ce dernier est illustré à la figure III-27a.

L'analyse du spectre, confirmée par la simulation de la figure III-27b, donne les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,74 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_2 = 1,84 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_3 = 4,08 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_4 = 17,76 \text{ Gauss (1H)}$$

$$a_k = 0,74 \text{ Gauss}$$

Comme dans le cas précédent, on remarque que la constante de couplage liée à une paire de protons aromatiques est identique - à la largeur de raie près - à celle du potassium.

Ce radical est instable à -80°C et ne peut pas être observé à -60°C .

E. Radical-anion du 9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde (isomère B)

Ce radical est obtenu de la même manière que le précédent.

Le spectre, semblable à celui de la figure III-25, n'a pas pu être analysé. Cependant, sa forme (un seul groupe de raies) montre que, au contraire de ce que l'on a trouvé pour l'isomère A, la constante de couplage du proton méthylénique est faible.

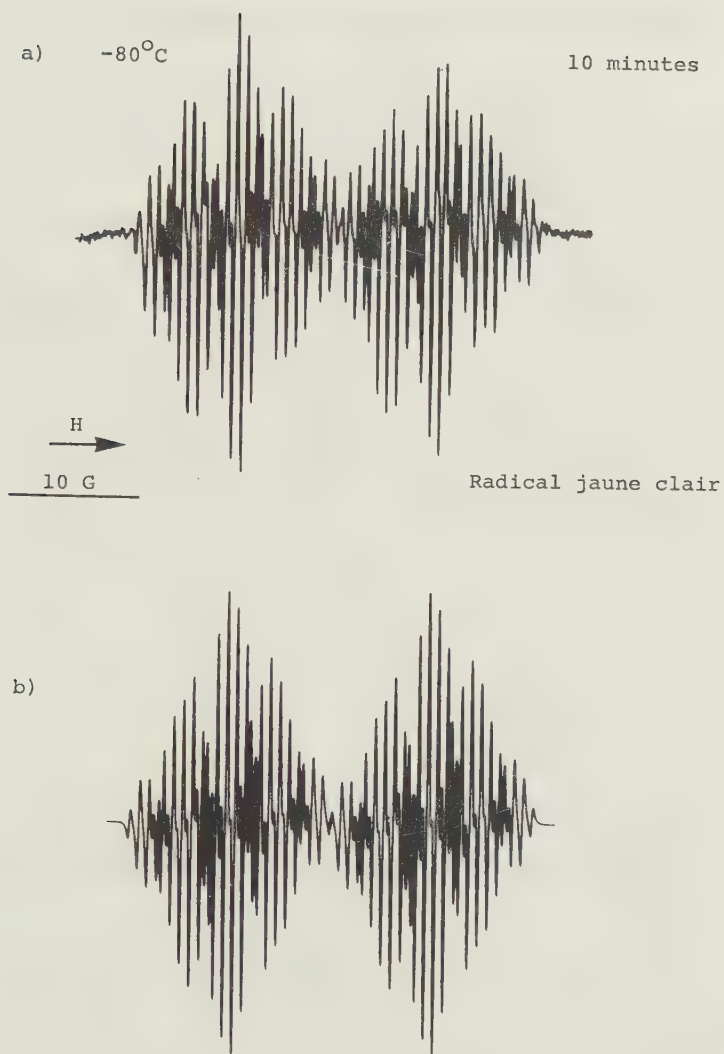


Fig. III-27 a) Spectre du 9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde radical-anion (isomère A)
b) Simulation

F. Radical-anion du 9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde

Il est préparé en faisant réagir 0,8 mg de substance dans 1 ml DME pendant 10 minutes, entre -70 et -80°C. Si la concentration est plus élevée, la résolution est mauvaise.

Le spectre du 9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde radical-anion est illustré à la figure III-28a.

A -80°C, ce radical est suffisamment stable pour qu'il soit possible d'enregistrer plusieurs spectres de 10 minutes dans de bonnes conditions. A -40°C, le temps de vie est d'environ 10 minutes.

L'interprétation du spectre, confirmée par la simulation de la figure III-28b, donne les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,75 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_2 = 1,95 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_3 = 4,33 \text{ Gauss} \quad (2H)$$

$$a_4 = 0,55 \text{ Gauss} \quad (3H)$$

$$a_k = 0,64 \text{ Gauss}$$

G. Radical-anion du 9,9-didéutérométhylthioxanthène-S-oxyde

Il est obtenu de la même manière que le radical précédent. Il peut être observé de -80 à -30°C; quelle que soit la température comprise entre ces deux extrêmes, son spectre est identique à celui illustré à la figure III-29a.

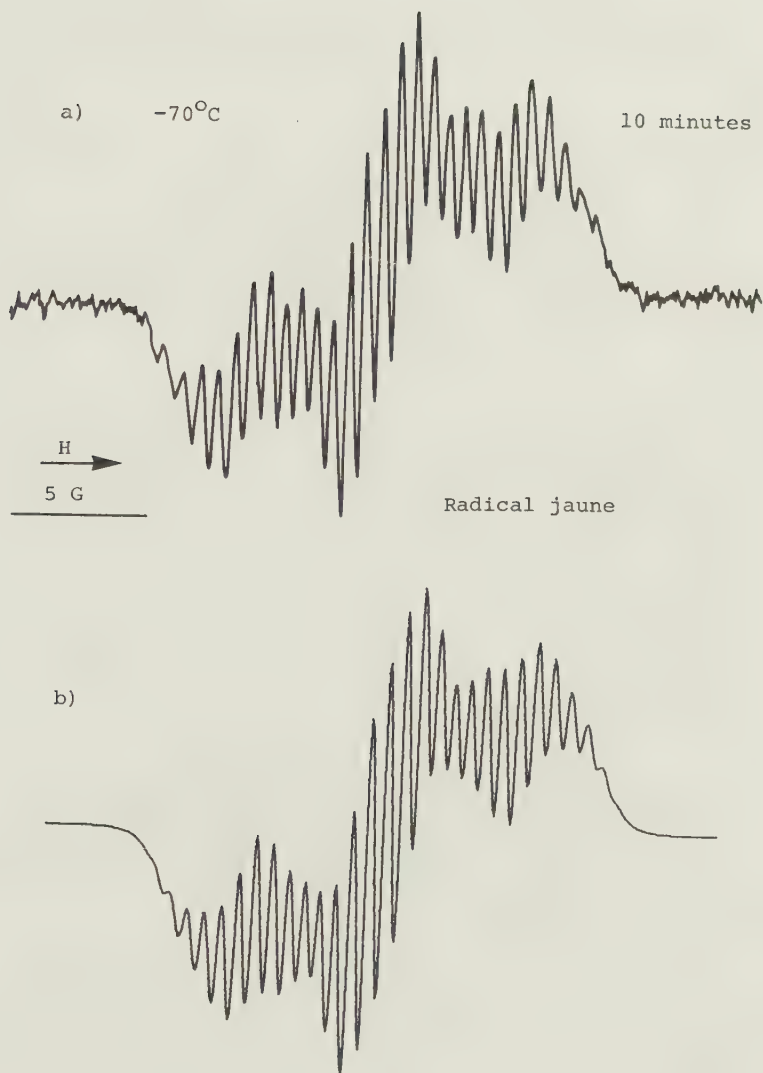


Fig. III-28 a) Spectre du 9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde radical-anion
b) Simulation

L'analyse du spectre, confirmée par la simulation de la figure III-29b. fournit les valeurs suivantes:

$$a_1 = 0,75 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_2 = 1,95 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_3 = 4,33 \text{ Gauss (2H)}$$

$$a_4 < 0,1 \text{ Gauss}$$

$$a_K = 0,64 \text{ Gauss}$$

Par comparaison avec les valeurs tirées du spectre précédent, on remarque que la constante de couplage a_4 a disparu; puisqu'elle est, dans le spectre précédent, liée à trois protons équivalents seulement, on peut l'attribuer au couplage de l'électron célibataire avec un des groupes méthyle fixé en position 9.

H. Radical-anion du 9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S-oxyde (isomère A)

Il est obtenu en faisant réagir 0,9 mg de substance dans 1 ml de DME, pendant 5 minutes entre -80 et -85°C. A -80°C, ce radical est relativement stable et peut être observé pendant environ une heure; à -50°C, il se détruit rapidement.

Pour pouvoir analyser ce spectre, il est nécessaire d'étudier les radicaux-anions correspondants ayant un ou deux groupes perdeutérés en position 9. Cela nécessitant un travail de synthèse relativement long, on a décidé de ne pas poursuivre dans cette direction.

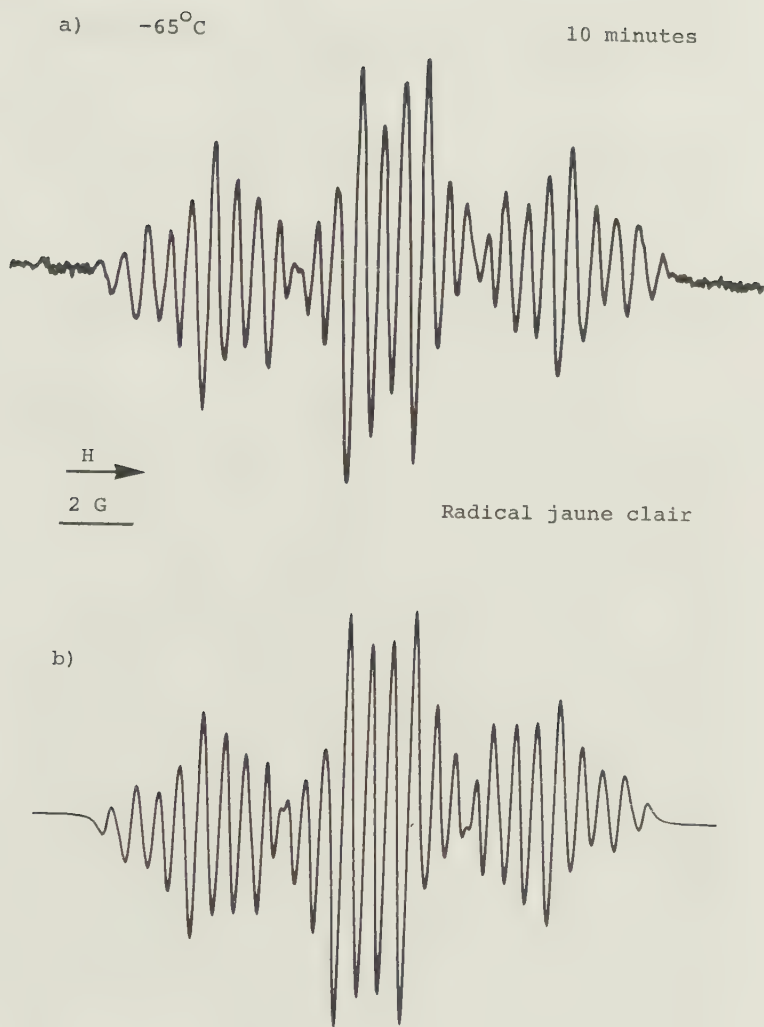


Fig. III-29 a) Spectre du 9,9-didéutérométhylthioxanthène-S-oxyde radical-anion
b) Simulation

III.3.3.2 Facteur g des radicaux-anions appartenant à la série du thioxanthène-S-oxyde

Pour cette série, le facteur de Landé a été déterminé dans le cas du 9,9-dideutérométhylthioxanthène-S-oxyde.

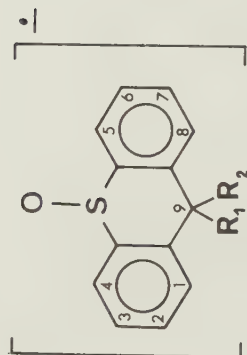
$$g = 2,0025 \pm 0,0001$$

III.3.3.3 Tableau des résultats de la série du thioxanthène-S-oxyde

La grande constante apparaissant sur les spectres des 9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde (isomère cis) et 9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde (isomère A) radicaux-anions étant liée à un seul noyau de spin 1/2, on peut l'attribuer sans aucun doute au proton méthylénique, tous les autres étant identiques deux à deux. Dans le 9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde radical-anion, la constante de couplage liée au substituant fixé en position 9 a été déterminée par deutération de ce dernier.

Les constantes de couplage liées aux protons aromatiques n'ont pas été attribuées; cependant elles varient très peu d'un dérivé à l'autre et il est possible de les classer par ordre de grandeur. De plus, pour chaque dérivé dont le spectre a pu être analysé, on remarque qu'une paire de protons aromatiques donne lieu à une constante de couplage plus petite que la largeur de la raie.

Les résultats relatifs aux radicaux-anions de la série du thioxanthène-S-oxyde sont reportés dans le tableau III-4.



Radical-anion	R ₁	R ₂	isomère	a ₁	a ₂	a ₃	a _{R₁}	a _{R₂}	a _K
9-perdéutériométhylthioxanthène-S-oxyde	H	CD ₃	trans	0,74	1,94	4,40	13,82	<0,10	0,74
9-perdéutériométhylthioxanthène-S-oxyde	H	CD ₃	cis	--	--	--	<5,0	--	--
9-perdéutériophénylthioxanthène-S-oxyde	H	C ₆ D ₅	A	0,74	1,84	4,08	17,76	<0,10	0,74
9-perdéutériophénylthioxanthène-S-oxyde	H	C ₆ D ₅	B	--	--	--	<5,0	---	--
9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde	CH ₃	CH ₃	--	0,75	1,95	4,33	0,55	<0,12	0,64
9,9-didéutériométhylthioxanthène-S-oxyde	CD ₃	CD ₃	--	0,75	1,95	4,33	<0,10	<0,10	0,64

Tableau III-4 Constantes de couplage des radicaux-anions de la série du thioxanthène-S-oxyde

III.3.3.4 Produits de décomposition

Lorsqu'un corps de la série du thioxanthène-S-oxyde, ayant un groupe phényle en position 9, est mis en contact avec le potassium entre -25 et -20°C , on observe la formation d'un radical-anion dérivé du biphényle. Les radicaux-anions ainsi créés sont les mêmes que ceux obtenus à partir des dérivés du xanthène.

- Le 9-phénylthioxanthène-S-oxyde (isomère A ou B) donne le biphényle radical-anion /85/.
- Le 9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde (isomère A ou B) produit le 2,3,4,5,6-pentadeutérobiphényle radical-anion (voir figure III-13a).

D'autre part, le 9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S-oxyde donne, sous l'action du potassium entre -40 et -50°C , le 9-méthyl-9-phénylfluorène radical-anion (voir figure III-12a).

IV. DISCUSSION

IV.1 Série du xanthène

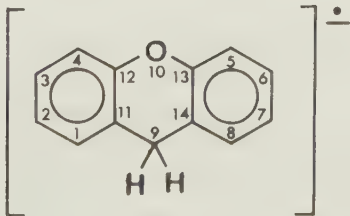
IV.1.1 Remarques générales

La structure cristalline du xanthène est inconnue. En solution dans CCl_4 , la molécule de xanthène n'est pas plane, l'angle entre les deux systèmes aromatiques étant d'environ 160° / 90° .

L'hétérocycle du centre de la molécule se présente sous la forme bateau, à cause de la présence des deux doubles liaisons appartenant aux noyaux aromatiques adjacents.

L'introduction d'un substituant en position 9 provoquant un changement de géométrie de la molécule, les constantes de couplage relatives aux protons méthyléniques varient sensiblement d'un dérivé à l'autre; les constantes de couplage liées aux protons aromatiques, au contraire, sont presque identiques pour tous les dérivés; elles sont indépendantes de la géométrie de la molécule.

IV.1.2 Xanthène radical-anion



De même que la molécule neutre, le xanthène radical-anion n'est certainement pas plan.

La présence, dans le radical, de deux protons équivalents en position 9 implique un phénomène d'échange rapide entre les deux conformations (I) et (II) représentées ci-dessous:

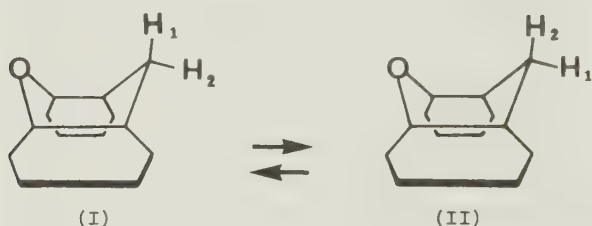


Fig. IV-1

Pour les protons aromatiques, l'accord entre les valeurs calculées /84/ et celles que nous avons déterminées expérimentalement est très bon; pour les protons méthyléniques, au contraire, la valeur trouvée expérimentalement est environ la moitié de celle obtenue théoriquement /84/. Celle-ci est calculée à l'aide de la formule de Whiffen: (voir page 27)

$$a_H = \left(\sum_i c_i \right)^2 Q$$

où les c_i sont les coefficients de l'orbitale moléculaire relatifs aux carbones 11 et 14.

La présence d'un plan de symétrie passant par l'atome d'oxygène, par l'atome de carbone no 9 et par les protons méthyléniques implique que les densités de spin sur les carbones 11 et 14 sont égales.

$$\rho_{11} = \rho_{14}$$

ce qui entraîne

$$|c_{11}| = |c_{14}|$$

A cause de la grande constante de couplage liée aux protons méthyléniques (12,8 Gauss), les deux coefficients ci-dessus ont le même signe; en effet, s'ils étaient de signe opposé, la constante de couplage des protons méthyléniques, calculée selon la méthode de Whiffen

$$a_H = (c_{11} + c_{14})^2 \cdot Q$$

serait nulle; donc

$$c_{11} = c_{14}$$

et

$$a_H = 4 c_{11}^2 Q = 4 \rho_{11} Q$$

Dans le cas des protons en β par rapport au système aromatique, la constante de proportionnalité Q est donnée par: (voir page 27)

$$Q = A \cos^2 \theta + B$$

où A et B sont des constantes; $A = 58$ Gauss; $B = 0$ Gauss.

θ est l'angle diédral entre le plan déterminé par l'orbitale $2p_z$ du carbone 11 et la liaison C_9-C_{11} et le plan défini par les liaisons C_9-C_{11} et C-H du groupe méthylénique.

Dans la conformation (I) de l'équilibre ci-dessus, la constante de couplage relative au proton 1 est donnée par:

$$a_1 = 4 \rho_{11} \left[A \cos^2 \theta + B \right]$$

Si l'on admet que le groupe méthylène possède une géométrie tétraédrique, la constante de couplage du proton 2, prise dans la conformation (I), est donnée par:

$$a_2 = 4 \rho_{11} \left[A \cos^2 (\theta + 120^\circ) + B \right]$$

Lors du passage rapide entre les conformations (I) et (II), les protons 1 et 2 échangent leur position et l'on observe une constante de couplage moyenne:

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2}{2} = 4 \cdot \rho_{11} \cdot \left\{ \frac{A}{2} \left[\cos^2 \theta + \cos^2 (\theta + 120^\circ) \right] + B \right\}$$

$$\bar{a} = 4 \cdot \rho_{11} \left[\frac{A}{2} + \frac{A}{4} \sin(2\theta + 30^\circ) + B \right]$$

En prenant pour A et B les valeurs standards, 58 Gauss et 0 Gauss respectivement, et pour ρ_{11} la valeur 0,17 /84/, la constante de couplage moyenne, $\bar{a}$, est égale à 24,6 Gauss lorsque $\theta = 0^\circ$, ce qui est loin de la valeur expérimentale de 12,80 Gauss. Pour obtenir cette dernière, il est nécessaire de prendre un angle θ de -36° avec une densité de spin ρ_{11} égale à 0,17 ou un angle de -30° et une densité égale à 0,15. La valeur de θ obtenue dans les deux cas implique, si le groupe méthylène n'est pas déformé, un angle entre les plans phényles beaucoup trop faible.

Afin de savoir si la valeur de ρ_{11} déterminée théoriquement est correcte, il est utile de la comparer

avec la densité de spin sur le carbone 5; en effet, dans le xanthène radical-anion, ces deux densités sont certainement semblables, car les deux carbones 5 et 11 sont presque identiques: ils sont situés tous deux en ortho de l'atome d'oxygène, l'un porte un groupe méthylène alors que l'autre porte un proton.

Connaissant la constante de couplage relative au proton 5, la densité de spin sur le carbone 5 est déterminée par la relation de McConnell (voir page 24):

$$a_5 = \rho_5 \cdot Q \quad \text{où } Q = 25 \text{ Gauss.}$$

Il vient: $\rho_5 = 0,156$.

Cette dernière est très proche de la valeur de ρ_{11} déterminée théoriquement (0,17), ce qui prouve que celle-ci est bien correcte.

D'autre part, nous pouvons comparer le xanthène radical-anion avec son homologue substitué, le 9-méthylxanthène radical-anion; sur le tableau III-1, nous remarquons en effet que, pour ces deux radicaux, les constantes de couplage relatives aux protons aromatiques sont très semblables, ce qui signifie que le groupe méthyle fixé en position 9 représente une faible perturbation en ce qui concerne la distribution de l'électron célibataire sur la molécule.

Dans le 9-méthylxanthène radical-anion, les deux conformations (I) et (II) ci-dessous:

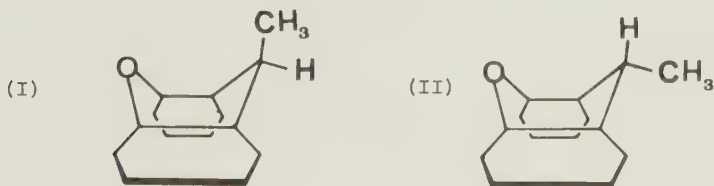


Fig. IV-2

ne sont pas équivalentes à cause de la présence de deux substituants différents en position 9. L'équilibre entre les deux conformations est donc très fortement déplacé vers celle représentant l'état énergétique le plus bas: le radical est essentiellement bloqué dans cette conformation.

Dans le 9-méthylxanthène radical-anion, la constante de couplage relative au proton méthylénique est égale à 10,15 Gauss. En vertu de la grande similitude entre ce radical et le xanthène radical-anion, nous pouvons dire que, dans ce dernier, la constante de couplage d'un des protons du groupe méthylène est aussi voisine de 10 Gauss. Puisque la moyenne des constantes de couplage pour les deux protons méthyléniques dans le xanthène radical-anion est de 12,80 Gauss, la constante de couplage liée au deuxième proton méthylénique doit être égale à 16 Gauss environ.

L'angle diédral θ peut être déterminé par les relations suivantes: (voir page 27)

$$a_1 = 4 \rho_{11} \left[A \cos^2 \theta + B \right] \approx 16 \text{ Gauss}$$

$$a_2 = 4 \rho_{11} \left[A \cos^2 (\theta + 120^\circ) + B \right] \approx 10 \text{ Gauss}$$

$$\text{où } A = 58 \text{ Gauss}$$

$$B \approx 0 \text{ Gauss}$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 (\theta + 120^\circ)}$$

$$\theta = 18^\circ$$

A l'aide de cette valeur de θ , il est possible de calculer la densité de spin ρ_{11} :

$$a_1 = 4 \rho_{11} \left[A \cos^2 \theta + B \right]$$

$$16 = 4 \rho_{11} \left[58 \cos^2 18,5 \right]$$

d'où $\rho_{11} = 0,077$.

Cette valeur est beaucoup plus faible que celle calculée théoriquement /84/. Il est néanmoins possible que le substituant méthyle perturbe quelque peu la géométrie du radical et qu'ainsi, la conformation du 9-méthyl - ne soit pas identique à celle du xanthène radical-anion. Cependant, si l'on fait varier dans ce dernier l'angle diédral θ de 0 à 30° , nous remarquons une variation des constantes de couplage liées aux protons méthyléniques de 5,2 à 13 Gauss d'une part et de 20,8 à 13 Gauss d'autre part, alors que la densité ρ_{11} est toujours comprise entre 0,090 et 0,075. Ainsi, quelle que soit la géométrie envisagée, la densité de spin sur le carbone 11, ρ_{11} , déterminée à partir des constantes de couplage expérimentales, est environ égale à la moitié de la valeur calculée /84/; ce qui revient à dire que, dans le xanthène radical-anion, la constante de couplage liée aux protons méthyléniques, calculée à partir de la densité de spin théorique /84/ est environ le double de celle déterminée expérimentalement.

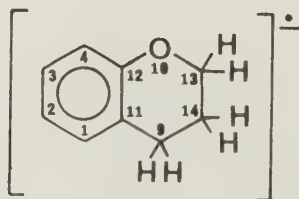
Pour expliquer cette différence, considérons un modèle dans lequel la configuration électronique n'est pas symétrique par rapport à l'axe C_9 -oxygène, l'électron célibataire étant à un instant donné localisé sur un noyau aromatique et l'instant suivant sur l'autre noyau.



Fig. IV-3

Bien que la densité de spin relative à l'électron célibataire soit différente de zéro sur l'un ou l'autre noyau aromatique, l'électron célibataire n'est jamais délocalisé sur l'ensemble de la molécule mais tantôt sur une partie, tantôt sur l'autre. Le passage de l'électron d'une partie à l'autre s'accompagne d'une déformation de la molécule, car les dimensions du fragment contenant l'électron célibataire sont différentes de celles relatives à l'autre fragment.

Dans ce modèle, le xanthène radical-anion peut être assimilé, à un instant donné, au chroman radical-anion.



Dans ce cas, la constante de couplage moyenne liée aux protons en position 9 est donnée par:

$$\bar{a} = \rho_{11} \left[\frac{A}{2} + \frac{A}{4} \cdot \sin(2\theta + 30^\circ) + B \right] \text{ avec } \begin{matrix} A = 58 \text{ Gauss} \\ B = 0 \text{ Gauss} \end{matrix}$$

Puisque les protons en position 9 appartiennent aux deux radicaux de l'équilibre ci-dessus (Fig. IV-3), nous avons:

$$\bar{a} = 2\rho_{11} \left[\frac{A}{2} + \frac{A}{4} \sin(2\theta + 30^\circ) + B \right]$$

Nous remarquons donc que la constante de couplage relative aux protons méthyléniques, calculée sur la base d'un modèle de radical asymétrique, est égale à la moitié de celle calculée précédemment pour un radical symétrique.

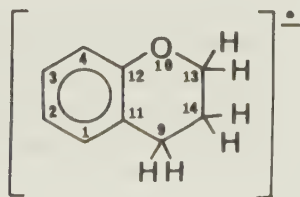
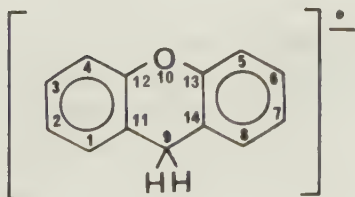
Dans le modèle de radical asymétrique, si

$$\theta = 0^\circ \text{ et } \rho_{11} = 0,17 / 84/$$

il vient: $\bar{a} = 12,3 \text{ Gauss.}$

Cette valeur est en accord avec celle déterminée expérimentalement (12,80 Gauss).

D'autre part, nous avons fait des calculs du type INDO (page 31) sur le xanthène radical-anion et sur le chroman radical-anion.



La géométrie de la molécule de xanthène n'étant pas connue, nous avons pris, comme base de calcul, la molécule suivante:

- Les liaisons C-C et C-H appartenant aux noyaux aromatiques sont toutes identiques; elles ont une longueur de 1,385 Å et 1,005 Å respectivement; les angles entre ces liaisons sont de 120° .
- L'atome de carbone no 9 et l'atome d'oxygène sont situés à l'intersection des deux plans contenant les groupes phényles.
- La configuration autour de l'atome de carbone no 9 est purement tétraédrique.
- Les distances de liaison C₉ - C₁₁ et C₁₂-oxygène sont égales à 1,512 Å.
- L'angle entre les plans contenant les noyaux benzéniques est égal à 152° ; cette valeur est très proche de celle obtenue expérimentalement pour la molécule de xanthène en solution dans CCl₄ (160°).

Dans les calculs relatifs au chroman, nous avons donné aux différents paramètres définissant la géométrie de la molécule, les mêmes valeurs que pour le xanthène. De plus, l'hétérocycle est maintenu dans la forme bateau et la structure autour des carbones nos 9, 13 et 14 est tétraédrique.

Les résultats des calculs INDO, ainsi que les valeurs expérimentales sont présentés dans le tableau IV-1.

Dans le modèle de radical asymétrique (cas du chroman), puisque l'électron célibataire est délocalisé la moitié du temps sur un noyau benzénique donné, les constantes de couplage relatives aux protons aromatiques ont été divisées par deux.

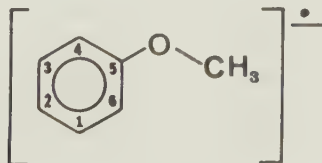
Radical	a_1	a_2	a_3	a_4	a_9	a'_9	$\frac{a_9+a'_9}{2}$
xanthène	-3,5	1,1	-3,1	-2,3	33,9	15,0	24,5
chroman	-3,3	0,9	-2,9	-2,8	13,9	6,0	10,0
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
valeurs expérimentales	3,25	<0,10	1,97	3,84	-	-	12,80

Tableau IV-1

Le tableau ci-dessus montre clairement que dans le radical symétrique (cas du xanthène), la constante de couplage liée aux protons méthyléniques est environ le double de la valeur expérimentale, alors que dans le radical asymétrique (cas du chroman), ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur.

En ce qui concerne les protons aromatiques, l'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est environ le même dans les deux modèles proposés.

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle le xanthène radical-anion possède une configuration électronique asymétrique, il est intéressant de comparer ce radical avec celui de l'anisole /11/.



Dans le tableau IV-2, nous avons reporté les valeurs des constantes de couplage relatives aux protons aromatiques dans les radicaux-anions du xanthène et de l'anisole. Pour ce dernier, nous avons divisé les constantes de couplage par deux pour tenir compte du fait que dans le xanthène radical-anion, l'électron est délocalisé la moitié du temps seulement sur un noyau benzénique donné.

Radical	a_1	a_2	a_3	a_4
anisole	3,14	0,31	3,14	2,68
xanthène	3,30	<0,10	2,00	3,90

Tableau IV-2

Le groupe méthyle est un donneur d'électron; dans le radical-anion de l'anisole, un tel groupe placé en position 6 aura pour effet de diminuer la densité de spin sur les carbones 3 et 6 et de l'augmenter sur les carbones 1,2,4 et 5. Ainsi, en introduisant dans le radical-anion de l'anisole une perturbation due au groupe méthyle en ortho de l'oxygène, on obtient une série de valeurs très semblable à celle du xanthène radical-anion. Donc, aussi bien pour les protons aromatiques que pour les protons méthyléniques, le modèle d'un radical asymétrique permet d'expliquer les constantes de couplage obtenues expérimentalement.

Dans le xanthène radical-anion produit par irradiation γ d'une poudre de xanthène à basse température, la constante de couplage liée aux protons méthyléniques est de 25 Gauss /84/, ce qui montre que le radical formé

dans ce cas est symétrique.

L'asymétrie du xanthène radical-anion, produit par réduction du xanthène à -70°C à l'aide d'un métal alcalin, provient donc certainement de la présence de ce dernier. Bien que l'électron célibataire ne soit pas délocalisé au niveau du métal alcalin, il y a formation d'un complexe entre ce dernier et le xanthène radical-anion. Ce complexe s'apparente à celui formé entre le 9,10-dihydroanthracène radical-anion et le potassium /91/, pour lequel il avait été proposé un modèle électrostatique /92/ /93/. Celui-ci prédit que le cation se place de préférence dans la région de la plus grande densité de charge négative.

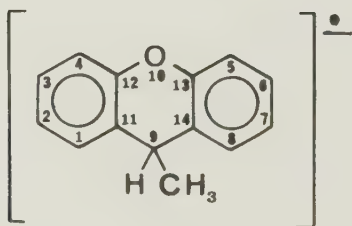
Dans le xanthène radical-anion, les deux noyaux aromatiques représentent deux régions distinctes ayant une grande densité de charge négative; le potassium se placera donc sur l'un ou l'autre noyau. La présence du métal alcalin sur un noyau donné provoque une grande polarisation de la distribution de l'électron célibataire, ce dernier étant à la limite délocalisé uniquement sur le noyau associé au métal alcalin. Le passage du cation d'un noyau benzénique à l'autre entraîne une migration de la densité de spin. Ceci implique que dans le xanthène radical-anion, la conjugaison entre les deux noyaux aromatiques par l'intermédiaire du groupe méthylène d'une part et par l'oxygène d'autre part est extrêmement petite.

En ce qui concerne le groupe méthylène, ceci est confirmé par l'étude du 9,10-dihydroanthracène radical-anion /91/ décrivant la modification du spectre RPE en fonction de la température. Celle-ci est due au mouvement - plus ou moins rapide suivant la température - du métal alcalin entre les deux noyaux aromatiques, auquel est associée une migration de l'électron célibataire. Ainsi,

lorsque le métal alcalin est situé sur un noyau aromatique donné, l'électron célibataire est presque uniquement délocalisé sur ce dernier, ce qui signifie que la conjugaison entre les deux systèmes aromatiques, par l'intermédiaire des deux groupes méthylènes, est insignifiante.

D'autre part, la conjugaison à travers le pont constitué par l'atome d'oxygène est certainement faible; en effet, dans le radical-anion de l'anisole /11/, le groupe méthyle ne donne lieu à aucun couplage, ce qui signifie que la densité de spin à ce niveau est très petite et que, par conséquent, la conjugaison entre le groupe méthyle et le groupe phényle par l'intermédiaire de l'oxygène est insignifiante.

IV.1.3 9-méthylxanthène radical-anion



Comme nous l'avons déjà mentionné, le groupe méthyle en position 9 fixe le radical dans une conformation déterminée.

Sur la base d'un modèle de radical asymétrique, la constante de couplage relative au proton méthylénique est donnée par:

$$a_H = 2 \rho_{11} (A \cos^2 \theta + B)$$

où θ et ρ_{11} ont les mêmes significations que celles données plus haut.

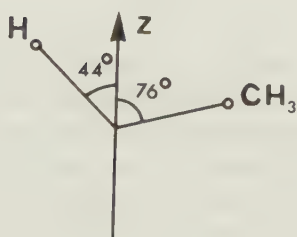
A et B sont des constantes: $A = 58 \text{ G}$; $B \approx 0 \text{ G}$.

A partir de la valeur expérimentale de la constante de couplage liée au proton en position 9 et de la valeur théorique de la densité de spin sur le carbone 11 /84/, il est possible de calculer l'angle diédral θ :

$$\cos^2 \theta = \frac{a_H}{2\rho_{11} \cdot A} = \frac{10,15}{2 \cdot 0,17 \cdot 58}$$

$$\theta = 44^\circ$$

Avec cette valeur de θ et en conservant une structure tétraédrique autour du carbone 9, le groupe méthyle fixé sur ce dernier peut être placé dans deux positions différentes. Vu selon l'axe de la liaison C_9-C_{11} , nous avons les deux possibilités suivantes: (l'axe des z est confondu avec l'axe de l'orbitale $2p_z$ du carbone 11)



(I)



(II)

Fig. IV-4

Sur la base de la molécule de xanthène décrite précédemment pour les calculs INDO, nous pouvons calculer l'angle ϕ entre les noyaux benzéniques pour les deux cas ci-dessus.

La configuration (I) correspond à un angle ϕ compris entre 80 et 90° . Ce dernier étant fort différent de l'angle ϕ déterminé pour la molécule de xanthène en solution dans CCl_4 (160°), nous pouvons rejeter immédiatement cette configuration. La configuration (II), au contraire, est très probable puisqu'elle correspond à un angle ϕ de 164° .

Nous pouvons dire ainsi, que dans le 9-méthylxanthène radical anion, le groupe méthyle est situé en position pseudo-axiale et le proton méthylénique en position pseudo-équatoriale.

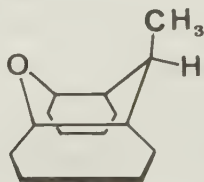


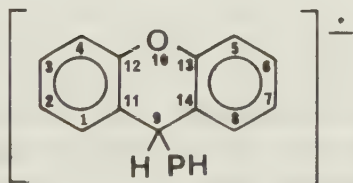
Fig. IV-5

Cette configuration est identique à celle des corps de la série du thioxanthène d'une part et ceux de la série du 9,10-dihydroanthracène d'autre part. Pour ceux-ci, en effet, un groupe alkyle-méthyle, éthyle, isobuthyle, tertibuthyle-fixé en 9, est placé en position pseudo-axiale /94/ /95/ /96/ /97/.

Remarquons finalement que dans le 9-méthylxanthène radical-anion, les protons méthyliques donnent

lieu à un faible couplage (0,35 Gauss). Cette valeur est tout à fait comparable à la constante de couplage (0,51 Gauss) liée aux protons γ dans l'hexahydropyrène radical-anion /98/. De plus, dans les deux radicaux ci-dessus, la densité de spin sur le carbone aromatique porteur de la chaîne aliphatique est égale à environ 0,17 et les protons envisagés sont dans les deux cas en γ par rapport au système aromatique. Ainsi, la valeur de la constante de couplage obtenue pour les protons méthyliques dans le 9-méthylxanthène radical-anion n'a rien de surprenant; elle peut s'expliquer par la grande densité de spin sur le carbone 11.

IV.1.4 9-phénylxanthène radical-anion



Pour les mêmes raisons que celles données dans le cas du 9-méthyl-, le 9-phénylxanthène radical-anion est bloqué. L'angle diédral θ relatif au proton méthylénique peut être calculé à l'aide de la valeur expérimentale de la constante de couplage liée à ce dernier et de la valeur théorique de la densité de spin sur le carbone 10, calculé dans le cas du xanthène radical-anion /84/.

$$\cos^2 \theta = \frac{a_H}{2\rho_{11} \cdot A} = \frac{12,30}{2 \cdot 0,17 \cdot 58}$$

$$\theta = 38^\circ$$

En suivant le même raisonnement que pour le 9-méthylxanthène radical-anion, nous voyons que cette valeur de l'angle diédral θ implique que le proton méthylénique est placé en position pseudo-équatoriale et le groupe phényle en position pseudo-axiale.

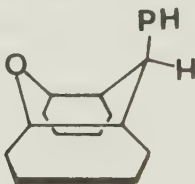


Fig. IV-6

A cause de la présence du groupe phényle en position 9, il est possible que la densité de spin sur le carbone 11 soit légèrement différente de celle calculée dans le cas du xanthène radical-anion. Ceci entraîne une incertitude sur la détermination de l'angle diédral θ , et par conséquent, sur la conformation du radical.

Cependant, nous avons montré que certains protons du groupe phényle - une paire de protons équivalents ainsi que le proton en position para - donnent lieu à un couplage avec l'électron célibataire. Il est donc raisonnable de penser que le groupe phényle est situé en position pseudo-axiale, car c'est dans cette situation qu'il est susceptible d'interagir avec l'électron céli-

bataire localisé sur les noyaux aromatiques constituant le squelette de la molécule.

Lors d'une étude sur les xanthènes substitués par un groupe aryle en position 9, McKinley et ses collaborateurs ont montré que celui-ci est placé en position pseudo-axiale /99/. Donc, la conformation du radical serait identique à celle de la molécule neutre.

IV.1.5 Produits de décomposition

Lors de la réaction d'un corps de la série du xanthène avec le potassium, nous avons fréquemment obtenu un radical provenant d'une décomposition de la molécule.

Ainsi, en présence de trace d'oxygène, nous formons, au lieu du xanthène radical-anion, celui de la xanthone /13/.

Ceci est en accord avec l'étude de Tabner et Zdysiewicz /100/ relatant la formation des cétones respectives lors de la réduction électrolytique du xanthène, thioxanthène et anthrone, et celle de Dehl et Fraenkel /101/ montrant le même phénomène lors de la réduction électrolytique du fluorène.

Le potentiel de réduction de la cétone étant plus bas que celui de l'hydrocarbure, c'est le radical-anion de la xanthone qui est seul observable, même en présence de grande quantité de xanthène.

De plus, sur le spectre du radical-anion de la xanthone, nous avons pu déterminer deux constantes de couplage relatives au carbone 13 et en estimer une troisième:

$$a_1^C = 6,50 \text{ Gauss} \quad (2 \text{ carbones})$$

$$a_2^C = 5,75 \text{ Gauss} \quad (2 \text{ carbones})$$

$$a_3^C = 4,7 \text{ Gauss} \quad (2 \text{ carbones})$$

Afin de savoir à quels atomes de carbone sont rattachés ces différentes valeurs, nous avons calculé, à l'aide des densités de spin déterminées par Aarons et Adam /102/, les constantes de couplage pour les différents atomes de carbone appartenant à la molécule de xanthone, selon la méthode de Karplus et Fraenkel (voir page 24).

Numéro de l'atome de carbone	1;8	2;7	3;6	4;5	9	11;14	12;13
Constante de couplage	5,3	-6,1	6,9	-4,7	0,6	-5,1	4,1

Tableau IV-3

Le tableau ci-dessus nous montre que la constante de couplage liée au carbone 9 est faible alors que toutes les autres sont relativement importantes.

Il peut paraître surprenant que, sur le spectre expérimental, seules trois constantes de couplage puissent être observées. Ceci s'explique d'une part par la grande complexité du spectre qui rend difficile la détermination des constantes de couplage liées aux atomes de carbone; d'autre part lorsque l'atome considéré possède une densité de spin propre - ce qui est le cas pour les atomes de carbone - la largeur de la raie est affectée suivant le carré

de cette densité de spin intrinsèque /103/. Cette dernière étant importante sur les atomes de carbone 1,8 et 3,6 /102/, il est possible que les raies d'absorption provenant du couplage de l'électron célibataire avec ces atomes soient trop larges pour être détectées. Puisque les constantes de couplage relatives aux différents atomes de carbone sont très semblables, il n'est pas possible d'attribuer les valeurs expérimentales à l'un ou l'autre groupe d'atomes.

Nous avons aussi montré au chapitre III que lorsqu'un dérivé du xanthène ayant le groupe phényle en position 9 est mis en contact avec le potassium à -20°C environ, la molécule de xanthène est scindée et un dérivé du biphényle est formé. Le 9-pentadeutérophényl-xanthène réagit dans ces conditions et forme exclusivement le 2,3,4,5,6-pentadeutérobiphényle radical-anion. Puisqu'il n'y a toujours qu'un seul noyau aromatique provenant du squelette de la molécule de xanthène qui entre dans la composition du biphényle radical-anion, l'hypothèse selon laquelle les radicaux-anions de la série du xanthène sont asymétriques est confirmée.

La formation de 3-méthylbiphényle lors de la décomposition du 2,7-diméthyl-9-phénylxanthène radical-anion nous indique que le groupe phényle primitivement en position 9 se fixe sur le squelette de la molécule de xanthène en position 11, c'est-à-dire en ortho par rapport à l'atome d'oxygène. Cette attaque d'un groupe phényle en ortho de l'oxygène a déjà été remarquée lors de la décomposition de l'anisole pour former le biphényle /3/.

Le diphényle éther radical-anion n'a pu être observé, car il se décompose immédiatement, même à basse

température et forme le biphényle radical-anion. Ce phénomène a déjà été observé à plusieurs reprises /18/ /3/. Le fait que le diphényle éther radical-anion se décompose plus facilement que le xanthène radical-anion est compréhensible, car dans ce dernier, la scission de la liaison carbone-oxygène ne donne pas lieu à la formation de deux fragments isolés, alors que c'est le cas pour le diphényle éther radical-anion.

IV.2 Série du thioxanthène-S,S-dioxyde

IV.2.1 Remarques générales

Comme dans le cas du xanthène, le cycle central de la molécule de thioxanthène-S,S-dioxyde n'est pas plan et se trouve sous la forme bateau à cause de la présence des deux noyaux benzéniques.

La détermination de la structure cristalline du thioxanthène-S,S-dioxyde indique que l'angle diédral entre les deux plans contenant les groupes phényles est de $133,9^{\circ}$ /104/.

Une étude similaire sur le 9-isobutylthioxanthène-S,S-dioxyde montre d'une part que cet angle est égal à $141,8^{\circ}$ et d'autre part que le groupe isobutyle est fixé en position pseudo-axiale /105/. La différence entre les deux valeurs de l'angle diédral obtenues dans les deux cas précités provient de l'interaction entre le groupe isobutyle et l'oxygène en position pseudo-axiale.

L'étude du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde en solution dans le chloroforme à l'aide de la résonance magnétique nucléaire et par double irradiation montre que le groupe méthyle est en position pseudo-axiale /78/.

Il apparaît donc que dans les corps de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde, le substituant fixé en 9 est placé de préférence en position pseudo-axiale.

IV.2.2 Etude des corps de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde par RMN

IV.2.2.1 Introduction

Au début de ce travail, seule l'étude du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde en solution était publiée, suggérant que le groupe méthyle est en position pseudo-axiale /78/. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris d'étudier divers corps de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde à l'aide de la RMN et des réactifs de déplacement chimique (sel d'euporium).

Puisque la conformation des corps de cette série est maintenant déterminée sans aucun doute par la publication de la structure cristalline du 9-isobutylthioxanthène-S,S-dioxyde, notre travail permet de connaître la conformation du complexe formé de la molécule et du sel d'euporium.

IV.2.2.2 Rappel

Pour une quantité déterminée de sel d'euporium, le déplacement d'une raie de résonance magnétique nucléaire est donné par:

$$\delta(\sigma) = A \cdot Q \frac{3\cos^2\theta - 1}{R^3}$$

où Q est la quantité de sel d'euporium ajoutée.

θ est l'angle entre l'axe principal du complexe et le vecteur reliant l'atome d'euporium au proton considéré.

R est la distance séparant l'atome d'euporium et le proton considéré.

A est une constante de proportionnalité.

La pente de la droite liant la position de la raie de résonance à la quantité de sel d'euporium est égale à:

$$p = \frac{\delta(\sigma)}{Q} = A \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{R^3}$$

Le rapport des pentes p_i et p_j relatives aux protons H_i et H_j appartenant à la même molécule est égal à:

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{\frac{3\cos^2\theta_i - 1}{R_i^3}}{\frac{3\cos^2\theta_j - 1}{R_j^3}}$$

IV.2.2.3 Structure du complexe formé du 9-méthylthio-xanthène-S,S-dioxyde et du sel d'euporium

Sur le spectre RMN du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde en solution dans $CDCl_3$ (Fig. III-24a, page 98), les protons fixés en position 4 et 5, le proton méthylénique et les protons méthyliques, forment trois groupes de raies distincts. Il est donc possible de relever la

position de ces raies en fonction de la quantité de sel d'euporium introduite, et, par conséquent, de déterminer deux valeurs du rapport $\frac{P_i}{P_j}$.

Afin de connaître la conformation du complexe, nous avons calculé ces deux valeurs du rapport $\frac{P_i}{P_j}$ pour différentes positions du sel d'euporium et nous les avons confrontées avec les résultats expérimentaux.

A l'aide d'un modèle moléculaire, nous avons construit la molécule de 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde. Pour représenter le complexe, nous avons placé sur un atome d'oxygène du groupe sulfone, dans le plan de symétrie de la molécule, un atome d'euporium de telle façon que l'angle $\text{Eu}-\text{O}-\text{S}$ soit égal à 142° et la distance $\text{Eu}-\text{O}$ à $2,40 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont reprises de l'étude par rayons X du complexe entre le 3,3-diméthylthiéthane-1-oxyle et le sel d'euporium /106/.

Dans ces conditions, il est possible de placer l'atome d'euporium dans quatre positions différentes:

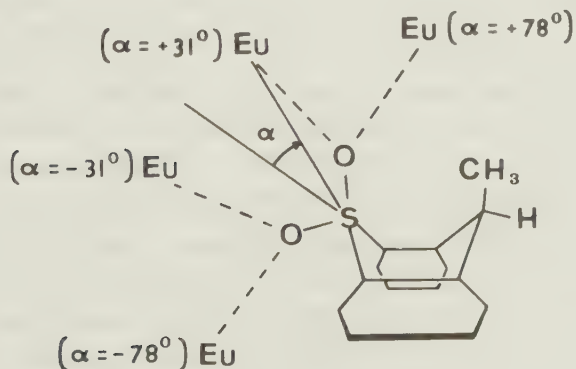


Fig. IV-7

Sur la figure ci-dessus α désigne l'angle entre la bissectrice du groupe SO_2 et la droite Eu-S; à chaque position du sel d'euprium correspond une valeur de α .

Pour simplifier les calculs, nous considérons le groupe méthyle bloqué dans la position "décalée" selon la nomenclature de Newmann, par rapport au proton méthylénique.

Pour chacune des quatre conformations du complexe, nous avons mesuré, sur le modèle moléculaire, les valeurs de θ et de R relatives aux trois groupes de protons considérés. A l'aide de ces valeurs, nous avons calculé, tout d'abord la quantité $\frac{3\cos^2\theta-1}{R^3}$ (proportionnelle à la pente p_i de la droite relative au groupe de protons i) et ensuite les rapports $\frac{p_1}{p_2}$ et $\frac{p_1}{p_3}$ où les indices 1,2,3 se réfèrent au groupe de protons 4 et 5, au proton méthylénique et aux protons méthyliques respectivement.

Les différentes valeurs de ces rapports $\frac{p_i}{p_j}$ en fonction de l'angle α , ainsi que les valeurs expérimentales, sont reportées sur la figure IV-8.

Nous voyons sur cette figure que les valeurs expérimentales des rapports $\frac{p_i}{p_j}$ correspondent, dans la limite du modèle proposé à un angle α voisin de 0° , ce qui signifie que le sel d'euprium est situé à distance égale des deux oxygènes du groupe sulfone, ou éventuellement qu'il migre rapidement d'un oxygène à l'autre.

D'autre part, le modèle que nous avons choisi (atome d'euprium dans le plan de symétrie de la molécule, $\delta(\text{Eu},\text{O}) = 2,40 \text{ \AA}$ et $\angle(\text{EuOS}) = 142^\circ$) permet d'expliquer relativement bien les valeurs expérimentales, ce qui prouve que les hypothèses que nous avons faites, concernant le complexe, sont bien correctes.

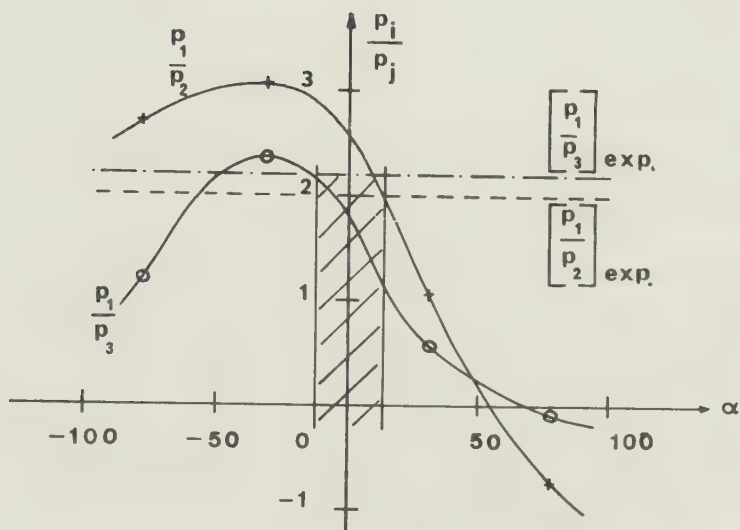


Fig. IV-8

Notons qu'il existe une autre conformation du complexe (voir figure IV-9) qui permet d'expliquer les résultats expérimentaux.

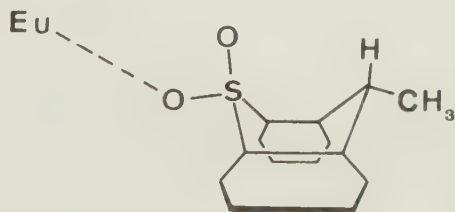


Fig. IV-9

Les rapports $\frac{p_i}{p_j}$ calculés dans ce cas sont les suivants :

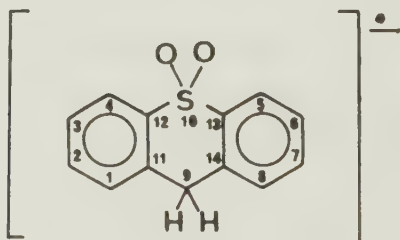
$$\frac{p_1}{p_2} = 2,01 \quad \frac{p_1}{p_3} = 2,24$$

Ces valeurs sont très proches de celles déterminées expérimentalement.

Bien que le groupe méthyle soit en position pseudo-équatoriale dans cette conformation, celle-ci ne peut être rejetée à priori; en effet, il est possible que la géométrie de la molécule soit différente lorsque cette dernière est libre ou complexée.

IV.2.3 Etude des radicaux-anions de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde par RPE

IV.2.3.1 Thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion



Sur le spectre de ce radical, nous remarquons que les deux protons en position 9 ne sont pas équivalents; ceci signifie que le passage entre les deux conformations équivalentes :

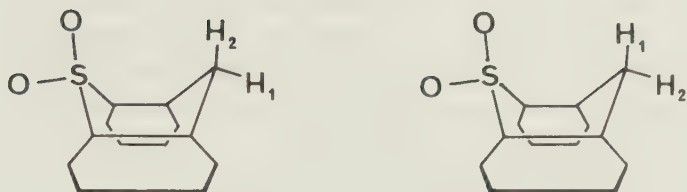


Fig. IV-10

a lieu dans la limite de l'échange extrêmement lent. La différence entre les deux constantes de couplage liées aux deux protons méthyléniques étant d'environ 15 Gauss, la fréquence d'inversion du radical est beaucoup plus faible que 10^7 s^{-1} ; du point de vue résonance paramagnétique électronique, ce radical est bloqué.

Selon la méthode de Whiffen (voir page 28) la constante de couplage d'un proton en position 9 est donnée par :

$$a_1 = (c_{11} + c_{14})^2 \cdot (A \cos^2 \theta + B)$$

où c_{11} est le coefficient de l'orbitale moléculaire contenant l'électron célibataire relatif au carbone 11.

A et B sont des constantes. $A = 58 \text{ G}$; $B \approx 0 \text{ G}$.

En suivant le même raisonnement que pour le xanthène radical-anion, nous voyons que la présence d'un plan de symétrie passant par l'atome de soufre, l'atome de carbone no 9 et les deux protons méthyléniques, implique que les coefficients c_{11} et c_{14} sont égaux en valeur absolue; de plus, puisque l'un des protons méthyléniques donne lieu à une grande constante de couplage

(16,21 Gauss), ces deux coefficients ont le même signe. Ceci signifie que l'orbitale moléculaire contenant l'électron célibataire est symétrique par rapport au plan de réflexion de la molécule. Ce fait avait déjà été prévu par Gerdil et Lucken lors de l'étude du diphenylsulfone radical-anion /21/.

Puisque : $c_{11} = c_{14}$, il vient :

$$a_1 = 4 c_{11}^2 \cdot (A \cos^2 \theta + B) = 4 \cdot \rho_{11} \cdot (A \cos^2 \theta + B)$$

où ρ_{11} est la densité de spin sur le carbone 11.

En admettant que la configuration du carbone 9 est tétraédrique, la constante de couplage du deuxième proton fixé en position 9 est égale à :

$$a_2 = 4 \rho_{11} \cdot \left[A \cos^2(\theta + 120^\circ) + B \right] \text{ avec } B \cong 0$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2(\theta + 120^\circ)} = \frac{16,21}{0,57} = 28,4$$

Deux valeurs de θ satisfont l'équation ci-dessus :

$$\theta_1 = -20^\circ \text{ et } \theta_2 = -39^\circ$$

La valeur de cet angle θ calculée sur la base des paramètres du thioxanthène-S,S-dioxyde /104/ est de -14° . Ainsi, nous pouvons dire que pour le radical-anion, des deux valeurs ci-dessus, la plus petite en valeur absolue ($\theta_1 = -20^\circ$) est la plus probable, ce qui signifie que la géométrie du radical-anion est presque identique à celle de la molécule neutre.

Vue selon la liaison C_9-C_{11} , nous avons la situation suivante (l'axe des z est confondu avec l'axe de l'orbitale $2p_z$ du carbone 11) :

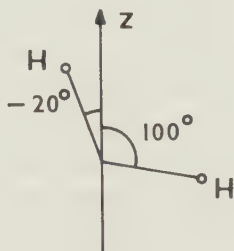


Fig. IV-11

A l'aide de cette valeur de l'angle θ , il est possible de calculer la densité de spin, ρ_{11} , par la formule de Whiffen :

$$a_1 = 4\rho_{11}(A\cos^2\theta + B) \text{ avec } A = 58 \text{ G } B \cong 0 \text{ G}$$

$$16,21 = 4\rho_{11}58\cos^2(-20^\circ)$$

$$\rho_{11} = 0,08$$

Comme nous l'avons vu pour le xanthène radical-anion, les carbones 11 et 4 étant situés de la même manière par rapport à l'hétéroatome, les densités de spin sur ces deux atomes sont presque identiques. Connaissant la constante de couplage du proton no 4, il est possible de calculer la densité de spin sur le carbone no 4 par la relation de McConnell (voir page 24)

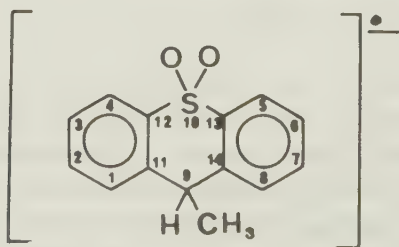
$$a_4 = \rho_4 \cdot Q$$

En prenant une valeur de $Q = 25$ Gauss /21/, il vient :

$$\begin{aligned} 2,53 &= \rho_4 \cdot 25 \\ \rho_4 &= 0,10 \end{aligned}$$

Cette valeur de ρ_4 est très proche de la valeur de ρ_{11} calculée précédemment selon la méthode de Whiffen. Cette dernière étant basée sur la présence simultanée d'une densité de spin non nulle sur l'atome de carbone no 11 et sur l'atome de carbone no 14, nous pouvons certifier que l'électron célibataire est délocalisé à tout instant sur l'ensemble de la molécule et, par conséquent, que les deux noyaux aromatiques sont conjugués. Nous avons vu lors de l'étude du xanthène radical-anion qu'un groupe méthylène ne peut assurer la conjugaison entre deux noyaux aromatiques. Donc, dans le thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, les deux noyaux aromatiques sont conjugués par l'intermédiaire du groupe sulfone.

IV.2.3.2 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion



Puisque le radical non substitué est, du point de vue résonance paramagnétique électronique, bloqué, il en

est de même, à fortiori, du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion.

Dans le thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, la constante de couplage liée au proton méthylénique en position pseudo-axiale est grande (16,21 Gauss), alors que celle liée au proton en position pseudo-équatoriale est très faible (0,57 Gauss). Puisque dans le 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde, le proton méthylénique donne lieu à une grande constante de couplage (12,70 Gauss), ce radical est bloqué dans la conformation ayant le proton méthylénique en position pseudo-axiale et le groupe méthyle en position pseudo-équatoriale.

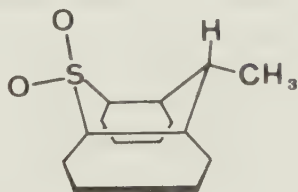


Fig. IV-12

Cette situation est l'inverse de celle trouvée dans le cas de la molécule neutre; lors de la formation du radical, la molécule change de conformation, l'hétérocycle central passant d'une forme bateau à l'autre (voir figure IV-13, page 146).

Le groupe méthyle fixé en position 9 représente une faible perturbation quant à la distribution de l'électron célibataire sur la molécule; donc les densités de spin sur le carbone 11, prises dans le 9-méthyl- et dans le thioxanthène-S,S-dioxyde sont sensiblement égales :

$$\rho_{11} \approx 0,08$$

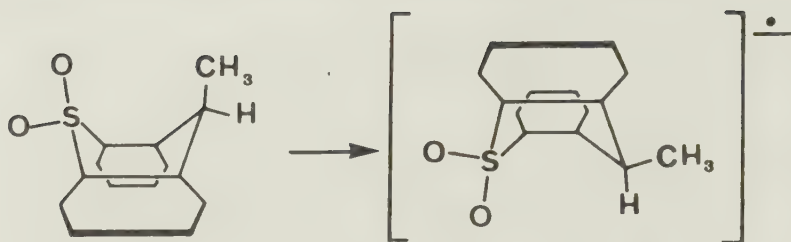


Fig. IV-13

A l'aide de cette valeur, il est possible de calculer l'angle diédral θ relatif au proton méthylénique :

$$a_H = 4\rho_{11}A \cdot \cos^2 \theta$$

$$12,70 = 4 \cdot 0,08 \cdot 58 \cdot \cos^2 \theta$$

$$\theta = \pm 34^\circ$$

La valeur positive pouvant être rejetée immédiatement, car elle correspond à une molécule presque plane, il vient :

$$\theta = - 34^\circ$$

Vue selon la liaison C_9-C_{11} , nous avons la situation suivante : (l'axe z est identique à l'axe de l'orbitale P_z du carbone 11)

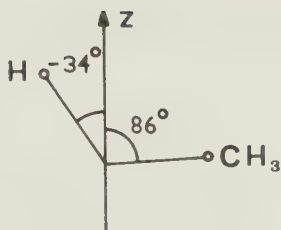
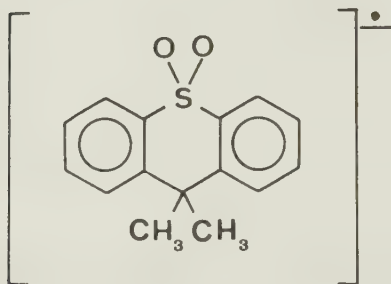


Fig. IV-14

Cette valeur de l'angle θ est beaucoup plus petite que celle trouvée dans le cas du thioxanthène-S,S-dioxyde, ce qui veut dire que l'angle entre les plans contenant les noyaux aromatiques est plus petit dans le 9-méthyl- que dans le thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion. Cette différence provient de l'interaction entre le groupe méthyle en position pseudo-équatoriale et les protons 1 et 8; dans le radical substitué en 9, la molécule est déformée de telle façon à augmenter la distance séparant le groupe méthyle des protons 1 et 8, donc à minimiser l'énergie d'interaction entre ceux-ci.

Remarquons encore que dans le cas du 9-méthyl-thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, comme dans celui du 9-méthylxanthène radical-anion, les protons méthyliques donnent lieu à un faible couplage avec l'électron célibataire. Cependant, la comparaison entre ces valeurs n'est pas significative; en effet, la densité de spin sur le carbone aromatique porteur du groupe méthyle, la structure électronique du radical ainsi que la position du groupe méthyle sont différentes dans les deux cas.

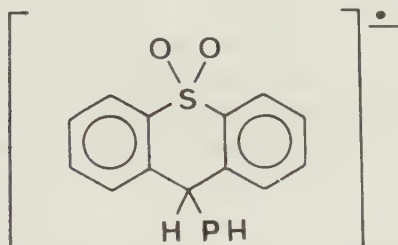
IV.2.3.3 9,9-diméthylthioxanthène-S,S-dioxyde
radical-anion



Dans ce radical, seuls les protons d'un groupe méthyle donnent lieu à un couplage avec l'électron célibataire. Ceci signifie que, comme les autres radicaux de cette série, le 9,9-diméthylthioxanthène-S,S-dioxyde est bloqué.

Les valeurs des constantes de couplage liées aux protons méthyliques dans le 9-méthyl- et le 9,9-diméthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion sont sensiblement égales (voir tableau III-2, page 87); il est donc raisonnable de penser que dans ce dernier, le groupe méthyle donnant lieu au couplage est dans la même position que le groupe méthyle dans le 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, c'est-à-dire en position pseudo-équatoriale. Il s'ensuit que le groupe méthyle en position pseudo-axiale ne donne lieu à aucun couplage.

IV.2.3.4 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion



Comme tous les autres radicaux de cette série, le 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion est bloqué. Puisque la constante de couplage liée au proton méthylénique est grande (15,64 Gauss), ce dernier est en position pseudo-axiale et le groupe phényle en position pseudo-équatoriale.

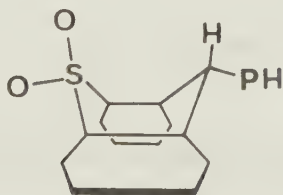
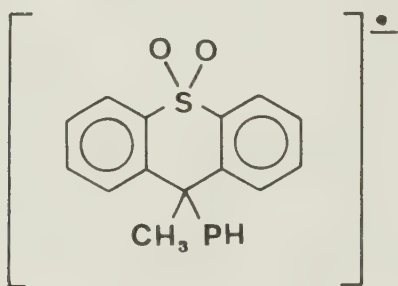


Fig. IV-15

Dans ce radical, au contraire de ce que nous avons trouvé dans le 9-phénylxanthène radical-anion, le groupe phényle en position 9 ne donne lieu à aucun couplage. Ceci provient probablement de ce que, dans les deux radicaux en question, ce groupe occupe deux positions différentes; en effet, lorsqu'il est en position

pseudo-axiale (cas du 9-phénylloxanthène radical-anion), il est placé au-dessus des deux noyaux aromatiques et peut donc facilement interagir avec ces derniers; lorsqu'il se trouve en position pseudo-équatoriale (cas du 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde), il se trouve dans le plan nodal des deux noyaux aromatiques et l'interaction entre le groupe phényle et ces derniers est très faible.

IV.2.3.5 9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion



Ce radical, de même que ceux de cette série, est bloqué. Le groupe méthyle fixé en position 9 ne donne lieu à aucun couplage. En vertu de ce que nous avons vu à propos du 9-méthyl- et du 9,9-diméthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, nous pouvons en déduire que le groupe méthyle dans le 9-méthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, est en position pseudo-axiale.

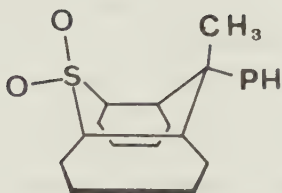


Fig. IV-16

Dans ce radical, de même que dans le 9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, le groupe phényle est en position pseudo-équatoriale et ne donne lieu à aucun couplage.

D'autre part, dans ces deux radicaux, la constante de couplage liée aux protons 1 et 8 est trop faible pour être observée. Ceci est dû probablement à la présence du groupe phényle en position 9 qui diminue la densité de spin sur les carbones 1 et 8.

IV.2.4 Etude des produits de décomposition de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde par RPE

S'il subsiste une trace d'oxygène dans un échantillon contenant le thioxanthène-S,S-dioxyde, il se forme, lors de la réaction avec le potassium à côté du thioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, le thioxanthone-S,S-dioxyde radical-anion en petite quantité. Comme dans le cas du xanthène, le radical-anion de l'hydrocarbure étant beaucoup moins stable que celui de la cétone, seul ce dernier peut être observé, même en présence des deux radicaux.

A l'instar de nombreux radicaux-anions possédant le groupe carbonyle, le thioxanthone-S,S-dioxyde radical-anion forme un composé ionique avec le métal alcalin. Ainsi, sur le spectre de ce radical, il est possible d'observer le couplage de l'électron célibataire avec le potassium; la figure ci-dessous illustre la variation de ce couplage en fonction de la température.

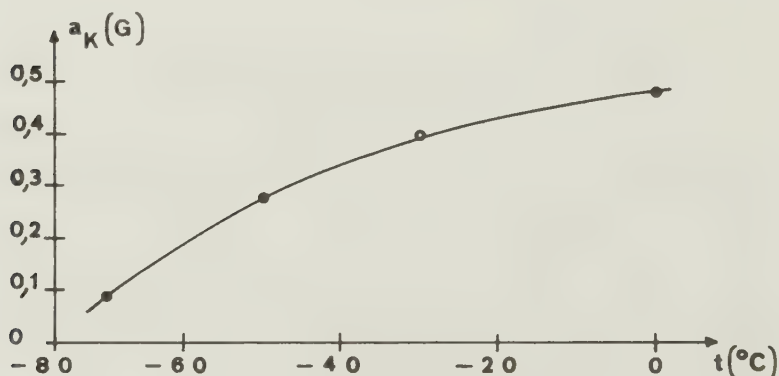


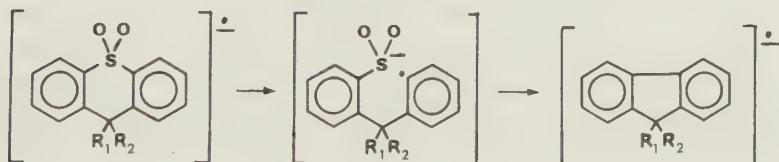
Fig. IV-17

Toutes les études relatant la formation d'un composé ionique entre un métal alcalin et un radical possédant un groupe carbonyle montrent que la constante de couplage liée au métal alcalin augmente avec la température /44/; ainsi, nous pouvons dire que, dans le domaine de température étudié, la constante de couplage du potassium est positive.

Lorsqu'un corps de la série du thioxanthène-S, S-dioxyde est mis en contact avec le potassium à une température supérieure à $-40^{\circ}C$, la molécule se décompose et le fluorène correspondant se forme.

De nombreux travaux sur la décomposition de molécules contenant un groupe sulfone montrent le départ de ce dernier avec formation d'une liaison carbone - carbone entre les deux fragments. Cette décomposition peut être opérée soit par pyrolyse /107/, soit à l'aide d'une base /108/, soit à l'aide d'un métal alcalin dissout dans une amine /28/ /29/. Dans chaque cas, la réaction de décomposition a lieu en deux étapes.

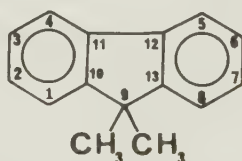
Il est raisonnable de penser que la décomposition d'un corps de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde sous l'action du potassium a lieu en deux étapes : la première est la scission de la liaison carbone - soufre et formation d'un sulfinat; la deuxième est l'élimination du groupe sulfonyl et formation d'une liaison entre les deux noyaux aromatiques.



Bien qu'il soit difficile de déterminer par RPE la quantité de produit convertie en fluorène, nous avons remarqué qu'il suffit de laisser la solution en contact avec le potassium entre -40 et -50°C pendant une minute environ, pour que le spectre du fluorène radical-anion (ou de l'un de ses dérivés) soit très intense; ceci nous indique que dans ces conditions, la réaction est rapide.

Sur le spectre du 9,9-diméthylfluorène radical-anion, nous avons pu observer les satellites dus au carbone 13, et, par conséquent, déterminer deux constantes

de couplage relatives à cet isotope. La petite (5,00 G) peut être attribuée sans aucun doute au carbone 9, puisqu'elle correspond au couplage de l'électron célibataire avec un seul carbone. Afin de déterminer à quels atomes est liée la grande constante (5,66 Gauss), nous avons calculé, selon la méthode de Karplus et Fraenkel, les constantes de couplage relatives aux atomes de carbone. Les densités de spin sur les différents atomes ont été déterminées par la méthode de Hückel (voir page 30), sur la base du biphényle non perturbé, d'une part et sur la base du biphényle perturbé par la présence du carbone 9, d'autre part.



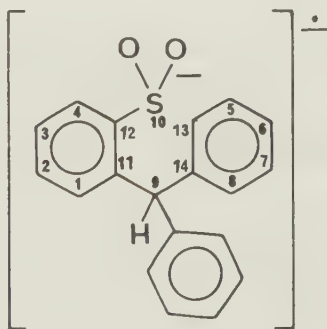
modèle de calcul	$a_{1,8}^C$	$a_{2,7}^C$	$a_{3,6}^C$	$a_{4,5}^C$	$a_{10,13}^C$	a_9^C
biphényle	2,8	5,1	2,8	1,2	1,2	0,4
biphényle perturbé	1,1	4,5	4,0	3,4	1,1	0,7

Tableau IV-4

Le tableau ci-dessus nous montre que, pour les deux modèles proposés, la constante de couplage $a_{2,7}^C$ est très voisine de la valeur expérimentale (5,00 Gauss); cette dernière provient donc probablement du couplage de l'électron célibataire avec les atomes de carbone 2 et 7. Cependant, il n'est pas exclu qu'elle soit liée aux carbones 3,6 ou 4,5.

La réaction du 9-phénylthioxanthène-*S,S*-dioxyde avec le potassium à -40°C produit deux radicaux; il s'agit probablement du 9-phénylfluorène et du biphényle radical-anion. La réaction de cette solution avec le potassium entre 0 et 10°C produit un seul radical : (spectre symétrique) le 9-phénylfluorène radical-dianion; cette formation de radicaux-dianions a déjà été observée lors de la réduction par le potassium dans le THF de divers corps de la série du fluorène /89/.

La réaction d'un corps de la série du thioxanthène-*S,S*-dioxyde, ayant un groupe phényle en position 9 avec le potassium à -20°C , donne le biphényle radical-anion. Comme dans le cas précédent (réaction à -40°C), la première étape de la réaction consiste certainement en une rupture de la liaison carbone - soufre et formation d'un sulfinat; il est probable qu'à haute température ($t = -20^{\circ}\text{C}$), ce sulfinat prélève un proton du solvant et forme :



(III)

Celui-ci se décompose ensuite, sous l'action du potassium et produit le biphényle.

La formation de 3-méthyl- ou de 3,3'-diméthylbiphényle radical-anion (à l'exclusion de 4-méthylbiphényle radical-anion) lors de la décomposition du 2,7-diméthyl-9-phénylthioxanthène-S,S-dioxyde, nous indique que l'élimination du groupe SO_2 dans le corps ci-dessus (III) a lieu indépendamment de la formation de biphényle; en effet, dans le cas d'un mécanisme concerté, la liaison carbone - carbone serait créée au niveau du carbone 12 et il y aurait formation de 4-méthylbiphényle radical-anion.

Certains travaux sur le triphénylméthane relatent la scission de la liaison carbone - carbone par le potassium en présence d'éther /109/ /110/. Cependant, aucune formation de biphényle n'est décrite dans ce cas. Il est cependant possible que dans la décomposition telle que nous l'avons observée, le biphényle ne soit qu'un produit secondaire, le produit principal ne donnant pas lieu à la formation d'un radical-anion stable.

IV.3 Série du thioxanthène-S-oxyde

IV.3.1 Remarques générales

De même que pour les cas précédents, les molécules de la série du thioxanthène-S-oxyde ne sont pas planes; l'hétérocycle central est en position bateau; l'angle diédral entre les deux plans contenant les groupes phényles, déterminé en phase solide, est de $143,6^\circ$, $138,8^\circ$ (ou $138,5^\circ$) et 127° pour le 1,4-diméthyl-, le cis-9-isopropyl- et le cis-9-méthylthioxanthène-S-oxyde respectivement /111/ /112/ /113/. En comparant ces valeurs avec celles de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde, nous remarquons que cet angle di-

hédral ne dépend pas du nombre de coordination du soufre, mais varie uniquement suivant les substituants fixés sur la molécule.

D'autre part, les molécules de la série du thioxanthène-S-oxyde peuvent adopter l'une ou l'autre des conformations suivantes :

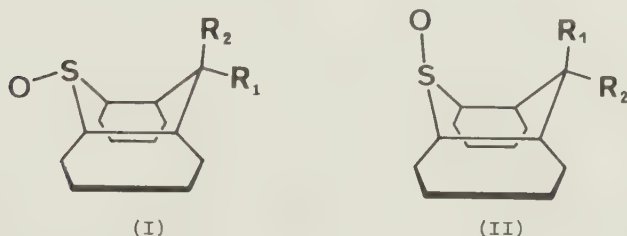
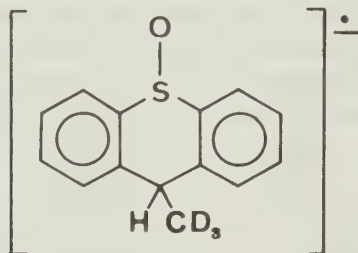


Fig. IV-18

Celle-ci est déterminée par les substituants se trouvant sur la molécule: si les groupes fixés en 9 ne sont pas trop grands, et si les positions 4 et 5 (voisines du soufre) sont occupées par des protons, la molécule adopte la conformation ayant l'oxygène en position pseudo-équatoriale (I); ceci est le cas pour le cis-9-méthyl-, le trans-9-méthyl-, le 9,9-diméthyl- et le thioxanthène-S-oxyde /78/ /113/.

Si un groupe relativement grand est fixé en 9 (cas du cis-9-isobuthylthioxanthène-S-oxyde) ou si une des positions aromatiques voisines du soufre est occupée par un groupe alkyle (cas du 1,4-diméthylthioxanthène-S-oxyde), la conformation de la molécule est celle pour laquelle l'oxygène est en position pseudo-axiale (II) /111/ /112/.

IV.3.2 9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde radicaux-anions (isomères cis et trans)



Ces deux radicaux-anions présentant deux spectres très différents, nous pouvons dire que, lors de la réduction par le potassium, la structure autour de l'atome de soufre est maintenue ou que, dans les deux cas, la structure du groupe sulfoxyde a changé totalement. Cette dernière possibilité étant très improbable, nous ne la retiendrons pas.

La présence, sur le spectre de l'isomère trans, d'une grande constante de couplage (13,82 Gauss) liée à un seul proton, nous montre que l'hydrogène méthylénique est en position pseudo-axiale. Puisqu'il s'agit de l'isomère trans, ceci implique que l'oxygène est pseudo-axial.

Bien que nous n'ayons pas pu analyser le spectre de l'isomère cis sans équivoque, nous pouvons dire que le proton fixé en 9 donne lieu à une faible constante de couplage. Ceci nous montre que dans l'isomère cis, le proton méthylénique est en position pseudo-équatoriale et, par conséquent, l'oxygène en position pseudo-axiale.

Nous remarquons donc que, pour autant qu'il n'y ait pas eu inversion du groupe sulfoxyde, les deux isomères considérés sont bloqués dans la conformation pour

laquelle l'oxygène est en position pseudo-axiale.

a)

b)

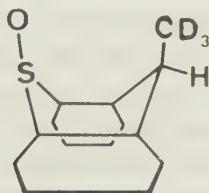
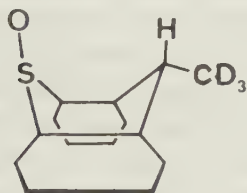


Fig. IV-19 Conformations des 9-perdeutériométhylthioxanthène-S-oxyde radical-anions

a) isomère trans

b) isomère cis

Les conformations de ces deux radical-anions, déterminées dans les deux cas par la position pseudo-axiale de l'oxygène, sont différentes de celles des molécules neutres correspondantes; lors de la réduction par le potassium, la molécule change de géométrie, par inversion de l'hétérocycle central.

Ceci est identique à ce que nous avons remarqué lors de la formation du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion.

La somme des constantes de couplage liées aux protons aromatiques dans le cas de l'isomère trans est presque identique à la valeur correspondante calculée dans le cas du 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion : 14,16 et 15,38 Gauss respectivement; ceci signifie que la densité de l'électron célibataire sur les groupes phényles est très semblable dans les deux radical-anions considérés et que, par conséquent, la délocalisation de l'électron célibataire au niveau du groupe sul-

foxyde équivaut à celle sur le groupe sulfone. D'autre part, l'étude des radicaux-anions du thianthrène-5,10-dioxyde (isomères cis et trans) montre que la délocalisation de l'électron non apparié au niveau des groupes sulfoxydes dépend de la position de l'oxygène /31/. Puisque, dans le trans-9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde radical-anion, celui-ci est en position pseudo-axiale, nous pouvons dire que, dans le 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, c'est la liaison soufre-oxygène pseudo-axial qui est responsable de la délocalisation de l'électron célibataire, l'autre n'ayant que peu d'effet.

Ceci est contraire à ce qu'avaient prévu Kaiser et Eargle dans le cas du thianthrène-5,10-tétroxyde /31/. Cependant, ne connaissant pas la géométrie du cis-thianthrène-5,10-dioxyde radical-anion, ils ont fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de changement de conformation lors de la réduction par le potassium.

Puisque la conformation du trans-9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde radical-anion est telle que la délocalisation de l'électron non apparié au niveau du groupe sulfoxyde est très semblable à celle sur le groupe sulfone dans le 9-méthylthioxanthène-S,S-dioxyde radical-anion, nous suggérons que les configurations électroniques de ces deux radicaux sont semblables. En effet, bien que nous n'ayons pas pu attribuer les constantes de couplage aux différents protons du cycle benzénique dans les radicaux-anions de la série du thioxanthène-S-oxyde, la grande similitude entre les valeurs observées dans cette série et dans celle du thioxanthène-S,S-dioxyde est frappante. D'autre part, étant donné que les groupes sulfoxyde et sulfone sont tous deux attracteurs d'électrons, fixés à un noyau benzénique, ils lèvent la dégénérescence des deux

orbitales moléculaires antiliantes de ce dernier et stabilisent celle qui a une grande densité de charge en para du groupe fonctionnel. Ceci est vérifié dans le cas du diphényl-sulfone radical-anion /21/; dans ce dernier, en effet, les protons en position para du groupe sulfone donnent lieu à la plus grande constante de couplage. Il aurait été intéressant d'étudier le diphénylsulfoxyde radical-anion. Nous avons fait plusieurs essais en vue d'obtenir ce dernier, mais sans succès.

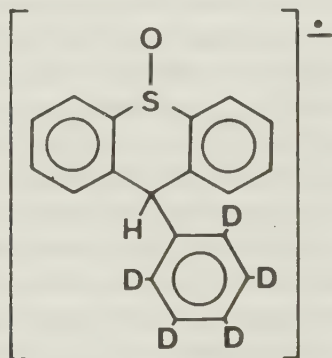
Sur la base de l'hypothèse ci-dessus, nous pouvons dire que, dans le trans-9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde radical-anion, le groupe sulfoxyde, placé en position pseudo-axiale, permet la conjugaison entre les deux noyaux aromatiques. De plus, la présence d'une grande constante de couplage liée au proton méthylénique (13,8 Gauss) implique que l'orbitale moléculaire contenant l'électron célibataire est symétrique par rapport au plan de réflexion de la molécule.

Il faut noter en passant que la faible valeur de la constante de couplage liée au proton méthylénique dans l'isomère cis pourrait s'expliquer en disant que lors de la réduction par le potassium, le groupe sulfoxyde maintient sa position pseudo-équatoriale et, que dans ce cas, l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié soit antisymétrique par rapport au plan de réflexion de la molécule.

Sur le spectre de l'isomère trans, nous observons le couplage de l'électron célibataire avec le potassium ($a_k = 0,74$ Gauss); il y a donc formation d'un composé ionique entre ce dernier et le radical. Un tel composé a déjà été observé entre le dibenzothiophène-S-oxyde et le potassium /22/. A cause de la grande densité de charge sur le groupe sulfoxyde, il est très probable que la liai-

son ionique métal alcalin-radical ait lieu au niveau du groupe fonctionnel.

IV.3.3 9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde radical-anions (isomères A et B)



Le fait que les spectres de ces deux radicaux sont totalement différents implique que, comme pour les deux isomères précédents, la structure autour de l'atome de soufre est maintenue lors de la réduction par le potassium.

Les valeurs des constantes de couplage obtenues à partir du spectre de l'isomère A sont très semblables à celles tirées du spectre du trans-9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde radical-anion (voir tableau III-4, page 111). Etant donné que, pour les radicaux-anions comportant un groupe sulfoxyde la délocalisation de l'électron non apparié sur les cycles aromatiques est fonction de la position de l'oxygène [31], celle-ci doit être identique dans les deux radicaux ci-dessus, ce qui implique

que, dans le 9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde radical-anion (isomère A), l'oxygène est en position axiale. D'autre part, puisque dans ce radical, la constante de couplage liée au proton méthylénique est grande (17,8 Gauss), ce dernier est en position pseudo-axiale.

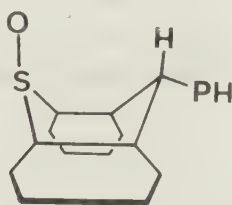


Fig. IV-20 Conformation du 9-perdeutérophénylthioxanthène-S-oxyde radical-anion (isomère A)

Pour autant qu'il n'y ait pas inversion du groupe sulfoxyde lors de la formation du radical, à l'isomère A peut être attribuée sans aucun doute la forme trans et, par conséquent, à l'isomère B la forme cis.

Sur le spectre de ce dernier, la constante de couplage liée au proton méthylénique est petite; il s'ensuit que ce proton est en position pseudo-équatoriale et, puisqu'il s'agit de l'isomère cis, l'oxygène est en position pseudo-axiale.

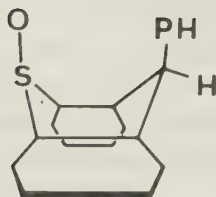
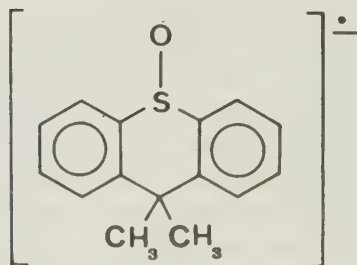


Fig. IV-21 Conformation du 9-perdeutériophénylthioxanthène-S-oxyde radical-anion (isomère B)

Donc les deux isomères sont bloqués dans la conformation ayant l'oxygène en position pseudo-axiale.

Le spectre de l'isomère trans nous montre, comme dans le cas du trans-9-perdeutérométhylthioxanthène-S-oxyde radical-anion, la formation d'un composé ionique formé du radical et du métal alcalin ($a_k = 0,74$ Gauss).

IV.3.4 9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde radical-anion



Puisque un groupe méthyle seulement couple avec l'électron célibataire, ce radical, comme tous ceux de cette série, est bloqué. De plus, puisque les constantes de couplage liées aux protons aromatiques sont très semblables aux valeurs correspondantes obtenues pour les autres radicaux-anions de cette série, il est probable que le 9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde radical-anion soit bloqué dans la même conformation que ces derniers, c'est-à-dire dans celle ayant l'oxygène en position pseudo-axiale.

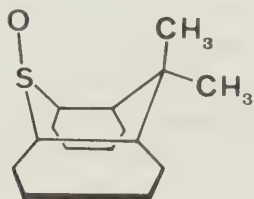


Fig. IV-22

Le spectre du 9,9-diméthylthioxanthène-S-oxyde radical-anion nous montre la formation d'un composé ionique entre le radical et le potassium ($a_k = 0,64$ Gauss). Cependant, aucun changement de la valeur de cette constante de couplage n'a été observé dans le domaine de température étudié (-80 à -30°C).

V. CONCLUSION

Au terme de ce travail, nous pouvons rassembler les résultats obtenus pour les trois séries de radicaux étudiés et mettre ainsi en évidence le rôle tenu par le groupe fonctionnel.

1. Conformation du radical

L'angle entre les plans phényles est d'environ 160° pour les radicaux de la série du xanthène, d'environ 130° pour ceux de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde et probablement aussi environ 130° pour ceux de la série du thioxanthène-S-oxyde. Ceci signifie que les radicaux contenant un groupe sulfoxyde ou sulfone étant plus pliés que ceux qui ont en lieu et place un atome d'oxygène, la différenciation entre les positions pseudo-équatoriale et pseudo-axiale relatives au substituant fixé en 9, est plus grande dans le cas des radicaux-anions contenant un atome de soufre.

Dans les radicaux de la série du xanthène, le substituant fixé en 9 est placé en position pseudo-axiale.

Pour les radicaux-anions de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde, le substituant fixé en 9 est en position pseudo-équatoriale, alors que dans les molécules neutres correspondantes, il occupe la position pseudo-axiale. La conformation des radicaux-anions de la série du thioxanthène-S-oxyde est déterminée par le groupe sulfoxyde : ce dernier se place exclusivement en position pseudo-axiale, le substituant fixé en 9 occupe tantôt la position pseudo-axiale, tantôt la position pseudo-équatoriale.

2. Configuration électronique du radical

Les radicaux-anions de la série du xanthène ont une configuration électronique asymétrique; l'orbitale moléculaire contenant l'électron célibataire est répartie, à un instant donné, sur un seul noyau aromatique; l'atome d'oxygène, n'ayant pas d'orbitale d, n'assure pas la conjugaison entre les deux groupes phényles.

Dans les radicaux-anions de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde, et très probablement dans ceux de la série du thioxanthène-S-oxyde, l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié est répartie à tout instant sur l'ensemble de la molécule; de plus, elle est symétrique par rapport au plan de réflexion de la molécule. L'atome de soufre, par l'entremise de ses orbitales d assure la conjugaison entre les noyaux aromatiques.

D'autre part, la présence du groupe fonctionnel lève la dégénérescence entre les deux orbitales anti-liantes occupées par l'électron non apparié dans le benzène radical-anion.

Dans les radicaux-anions de la série du xanthène, l'oxygène donneur d'électron stabilise l'orbitale ayant une densité de charge très faible en para du groupe fonctionnel. Dans les radicaux-anions de la série du thioxanthène-S,S-dioxyde et dans ceux de la série du thioxanthène-S-oxyde au contraire, le groupe fonctionnel, attracteur d'électron, stabilise l'orbitale moléculaire ayant une grande densité de charge en para du soufre.

Pour compléter les résultats obtenus dans ce travail, il serait intéressant d'étudier :

- les radicaux-anions de la série du xanthène et du thioxanthène-S-oxyde préparés à l'aide d'un métal alcalin différent du potassium (Na, Rb, Cs), afin de déterminer les propriétés des composés ioniques formés du radical et du métal alcalin;
- les radicaux-anions de la série du xanthène et du thioxanthène-S-oxyde en présence de dibenzocrown, afin de connaître la configuration électronique du radical libre et d'en déduire par conséquent le rôle exact joué par le métal alcalin dans les radicaux-anions mentionnés au cours de ce travail;
- un monocristal de xanthène irradié aux rayons X à basse température, pour déterminer la conformation et la configuration du xanthène radical-anion à l'état solide et les comparer avec celles obtenues à l'état liquide.

B I B L I O G R A P H I E

- /1/ N.L. BAULD et J.D. YOUNG, Tetrahedron Lett., 36,
3143 (1974)
- /2/ P.H. RIEGER et G.K. FRAENKEL, J. Chem. Phys.,
37, 2811 (1962)
- /3/ J.K. BROWN, D.R. BURNHAM et N.A.J. ROGERS, J.
Chem. Soc. B, 1969, 1149
- /4/ W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL et A. THAL,
Ber. 47, 473 (1914)
- /5/ K. ZIEGLER et H. WOLLSCHITT, Ann., 479, 123 (1930)
- /6/ S.I. WEISSMANN, J. TOWNSEND, D.E. PAUL et D. LIP-
KIN, Science, 117, 534 (1953)
- /7/ J.S. WAUGH, "Advances in Magnetic Resonance"
vol. 1 (1965)
- /8/ LANDOLT - BORNSTEIN, Groupe II, vol. 2, (1967)
- /9/ D.H. GESKE et A.H. MAKI, J. Am. Chem. Soc., 82,
2671 (1960)
- /10/ P.J. ZANDSTRA et S.I. WEISSMANN, J. Am. Chem. Soc.,
84, 4408 (1962)
- /11/ J.K. BROWN et D.H. BURNHAM, Mol. Phys., 15, 173
(1968)
- /12/ D.H. EARGLE et S.I. WEISSMANN, J. Chem. Phys.,
34, 1840 (1961)
- /13/ N. HIROTA et S.I. WEISSMANN, J. Am. Chem. Soc.,
86, 2537 (1964)
- /14/ R. Gerdil et E.A.C. LUCKEN, J. Am. Chem. Soc.,
87, 213 (1965)

- /15/ F.C. ADAM et C.R. KEPFORD, Can. J. Chem., 49,
3529 (1971)
- /16/ J.K. BROWN, D.R. BURNHAM et N.A.J. ROGERS,
Tetrahedron Lett., 23, 2621 (1966)
- /17/ D.H. EARGLE, J. Org. Chem., 28, 1703 (1963)
- /18/ D.H. EARGLE et W.B. MONIZ, J. Org. Chem., 32,
2227 (1967)
- /19/ J. NOLFI, Ph. D. Thèse, Massachusetts Inst.
Techn., (1966)
- /20/ P.A. LEHMAN, B.S. Thèse, Massachusetts Inst.
Techn., (1966)
- /21/ R. GERDIL et E.A.C. LUCKEN, Mol. Phys., 9, 529
(1965)
- /22/ D.H. EARGLE et E.T. KAISER, Proc. Chem. Soc.,
1964, 22
- /23/ M.M. URBERG et E.T. KAISER, J. Am. Chem. Soc.,
89, 5179 (1967)
- /24/ E.T. KAISER, M.M. URBERG et D.H. EARGLE, J. Am.
Chem. Soc., 88, 1037 (1966)
- /25/ E.T. KAISER et D.H. EARGLE, J. Am. Chem. Soc.,
85, 1821 (1963)
- /26/ M.M. URBERG et C. TENPAS, J. Am. Chem. Soc., 90,
5477 (1968)
- /27/ H.P. KOCH et W.E. MOFFITT, Trans. Faraday Soc.
47, 7 (1951)
- /28/ W.E. TRUCE, D.P. TATE et D.N. BURDGE, J. Am. Chem.
Soc., 82, 2872 (1960)
- /29/ W.E. TRUCE et F.J. FRANK, J. Org. Chem., 32, 1918
(1967)

- /30/ A. TRIFUNAC et E.T. KAISER, J. Phys. Chem., 74,
2236 (1970)
- /31/ E.T. KAISER et D.H. EARGLE, J. Chem. Phys., 39,
1353 (1963)
- /32/ N.M. ATHERTON et S.I. WEISSMANN, J. Am. Chem.
Soc., 83, 1330 (1961)
- /33/ E. DE BOER, Rec. Trav. Chim., 84, 609 (1965)
- /34/ M.C.R. SYMONS, Nature, 224, 685 (1969)
- /35/ T.P. GOLDBERG et T.P. KOHLER, Phys. Rev. 133 A,
135 (1964)
- /36/ H. NISHIGUCHI, Y. NAKAI, K. NAKAMURA, K. ISHIZU,
Y. DEGUCHI et H. TAKAKI, Mol. Phys.,
9, 153 (1965)
- /37/ K.S. CHEN, S.W. MAO, K. NAKAMURA et N. HIROTA,
J. Am. Chem. Soc., 93, 6004 (1971)
- /38/ N. HIROTA, J. Chem. Phys., 37, 1884 (1962)
- /39/ E. FERMI, Z. Physik, 60, 320 (1930)
- /40/ F. BLOCH, Phys. Rev., 70, 460 (1946)
- /41/ H.M. McCONNELL, J. Chem. Phys., 28, 430 (1958)
- /42/ H.M. McCONNELL, J. Chem. Phys., 24, 764 (1956)
- /43/ H.M. McCONNELL et D.B. CHESNUT, J. Chem. Phys.,
28, 107 (1958)
- /44/ E.T. KAISER et L. KEVAN, "Radical ions", New York
(1968)
- /45/ M. KARPLUS et G.K. FRAENKEL, J. Chem. Phys., 35,
1312 (1961)
- /46/ H.L. STRAUSS et G.K. FRAENKEL, J. Chem. Phys.,
35, 1738 (1961)

- /47/ M. BROZE et Z. LUZ, J. Chem. Phys., 51, 749 (1969)
- /48/ C. HELLER et H.M. McCONNELL, J. Chem. Phys., 32,
1535 (1960)
- /49/ D. LAZDINS et M. KARPLUS, J. Am. Chem. Soc., 87,
920 (1965)
- /50/ J.R. BOLTON, A. CARRINGTON, A. FORMAN et L.E.
ORGEL, Mol. Phys., 5, 43 (1962)
- /51/ D.H. WHIFFEN, Mol. Phys., 6, 223 (1963)
- /52/ E.T. STROM, E.G. JANZEN et J.L. GERLOCK, Mol.
Phys., 19, 577 (1970)
- /53/ E. HUCKEL, Z. Physik, 60, 423 (1930); 70, 204
(1931); 72, 310 (1931); 76, 628 (1932)
- /54/ A. STREITWIESER, "Molecular Orbital Theory",
New York (1961)
- /55/ A.D. McLACHLAN, Mol. Phys., 3, 233 (1960)
- /56/ J.A. POPLÉ, D.L. BEVERIDGE et P.A. DOBOSH, J.
Chem. Phys., 47, 2026 (1967)
- /57/ C.C.J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
- /58/ J.A. POPLÉ, D.L. BEVERIDGE et P.A. DOBOSH, J.
Am. Chem. Soc., 90, 4201 (1968)
- /59/ C.C. HINCKLEY, J. Am. Chem. Soc., 91, 5160 (1969)
- /60/ A. CARRINGTON et A.D. McLACHLAN, "Introduction to
Magnetic Resonance, New York (1967)
- /61/ J.K.M. SANDERS et D.H. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc.,
93, 641 (1971)
- /62/ D.R. EATON et W.D. PHILLIPS, "NMR of Paramagnetic
Molecules" dans "Advances in Magnetic
Resonance" vol. 1, New York (1965)

- /63/ H.L. STRAUSS, T.J. KATZ et G.K. FRAENKEL, J. Am. Chem. Soc., 85, 2360 (1963)
- /64/ D.J.E. INGRAM, "Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies", Londres (1967)
- /65/ E.W. STONE, P.H. Thèse, Harvard University, (1962)
- /66/ J.A. POPLE et D.L. BEVERIDGE, "Approximate Molecular Orbital Theory", New York (1970)
- /67/ T. JOJIMA, H. TAKESHIBA et T. KONOTSUNE, Chem. Pharm. Bull., 20, 2191 (1972)
- /68/ H. BUNZLI et T. v. FELLEBERG, Ber 38, 2503 (1905)
- /69/ J.B. CONANT, L.F. SMALL et A.W. SLOAN, J. Am. Chem. Soc., 48, 1743 (1926)
- /70/ J.B. CONANT et A.W. SLOAN, J. Am. Chem. Soc., 47, 572 (1925)
- /71/ D.J. CRAM et W.D. KOLLMEYER, J. Am. Chem. Soc., 90, 1791 (1968)
- /72/ R.L. SHRINER et C.N. WOLF, J. Am. Chem. Soc., 73, 891 (1951)
- /73/ J. REILLY et P.J. DRUMM, J. Chem. Soc., 1930, 455
- /74/ J. REILLY, P.J. DRUMM et H.S.B. BARRETT, J. Chem. Soc., 1927, 67
- /75/ J.B. CHAZAN et G. OURISSON, Bull. Chim. de France, 1968, 1384
- /76/ C.C. PRICE, M. HORI, T. PARASARAN et M. POLK, J. Am. Chem. Soc., 85, 2278 (1963)
- /77/ T.P. HILDTCH et S. SMILES, J. Chem. Soc., 99, 145 (1911)

- /78/ A.L. TERNAY, L. ENS, J. HERRMANN et S.A. EVANS,
J. Org. Chem., 34, 940 (1969)
- /79/ C.C. PRICE, M. SISKIN et C.K. MIAO, J. Org. Chem.,
36, 794 (1971)
- /80/ N.J. LEONARD et R. JOHNSON, J. Org. Chem., 27,
282 (1962)
- /81/ E.J. GREENHOW, E.N. WHITE et D. McNEIL, J. Chem.
Soc., 1951, 2848
- /82/ E.J. GREENHOW et D. McNEIL, J. Chem. Soc., 1956,
3204
- /83/ A.J. STONE, Mol. Phys., 6, 509 (1963)
- /84/ G. ORLANDI, G. POGGI, F. BARIGELLETTI et A. BRECCIA,
J. Phys. Chem., 77, 1102 (1973)
- /85/ A. CARRINGTON et J. dos SANTOS-VEIGA, Mol. Phys.,
5, 21 (1962)
- /86/ E.A.C. LUCKEN et P. LAMBELET, J. Chem. Soc.,
Perkin II sous presse
- /87/ K. ISHIZU Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1093
(1964)
- /88/ K. ISHIZU Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 938
(1963)
- /89/ B.J. TABNER et T. WALKER, J. Chem. Soc., Perkin II,
1972, 2010
- /90/ M.J. ARONEY, G.M. HOSKINS et R.J.W. Le FEVRE,
J. Chem. Soc. B, 1969, 980
- /91/ M. IWAIZUMI et J.R. BOLTON, J. Magn. Res. 2, 278
(1970)
- /92/ M.C.R. SYMONS, J. Phys. Chem., 71, 172 (1967)

- /93/ N.M. ATHERTON et A.G. GOGGINS, Trans Faraday Soc.,
62, 1702 (1967)
- /94/ A.W. BRINKMANN, M. GORDON, R.G. HARVEY, P.W. RA-
BIDEAU, J.B. STOTHERS et A.L. TERNAY,
J. Am. Chem. Soc., 92, 5912 (1973)
- /95/ S.S.C. CHU, Acta Cryst. B, 29, 1690 (1973)
- /96/ A.L. TERNAY et S.A. EVANS, J. Org. Chem., 39,
2941 (1974)
- /97/ T. BRENNAN, E.F. PUTKEY et M. SUNDARALINGAM,
Chem. Com., 1971, 1490
- /98/ M. IWAIZUMI et T. ISOBE, Bull. Chem. Soc. Japan,
38, 1547 (1965)
- /99/ S.W. MCKINLEY, P.A. GRIECO, A.E. YOUNG et H.H.
FREEDMAN, J. Am. Chem. Soc., 92,
5900 (1970)
- /100/ B.J. TABNER et J.R. ZDYSIEWICZ, J. Chem. Soc. B,
1971, 1659
- /101/ R. DEHL et G.K. FRAENKEL, J. Chem. Phys., 39,
1793 (1963)
- /102/ L.J. AARONS et F.C. ADAM, Can. J. Chem., 50,
1390 (1972)
- /103/ J.R. BOLTON et G.K. FRAENKEL, J. Chem. Phys., 41,
944 (1964)
- /104/ S.S.C. CHU et B. CHUNG, Acta Cryst. B, 30, 1616
(1974)
- /105/ S.S.C. CHU et B. CHUNG, Acta Cryst. B, 29, 2253
(1973)
- /106/ R.M. WING, J.J. UEBEL et K.K. ANDERSEN, J. Am.
Chem. Soc., 95, 6046 (1973)

- /107/ W.K. BUSFIELD et K.J. IVIN, Trans. Faraday Soc.,
57, 1044 (1961)
- /108/ S. MATSUMURA, T. NAGAI et N. TOKURA, Bull. Chem.
Soc. Japan, 41, 2672 (1968)
- /109/ W. THEILACKER et E. MOELLHOFF, Ang. Chem., 74,
781 (1962)
- /110/ K.K. BRANDES, R. SUHRMAN et R.S. GERDES, J. Org.
Chem. 32, 741 (1967)
- /111/ S.S.C. CHU et B. CHUNG, Acta Cryst. B, 30, 235
(1974)
- /112/ S.S.C. CHU, Acta Cryst. B, 31, 1082 (1975)
- /113/ J. JACKOBS et M. SUNDARALINGAM, Acta Cryst. B,
25, 2487 (1969)

